

Der Elektrische Feldgradient
in Interhalogenverbindungen

von
Georg Böhnlein
aus
Kulmbach

Diss. Erlangen
1984





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Der Elektrische Feldgradient in Interhalogenverbindungen

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Georg Böhnlein

aus

Kulmbach

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 13.2.1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. W. Kreische

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. J. Christiansen

Zusammenfassung

Durch Beobachtung der gestörten γ -Winkelverteilung nach einer Kernreaktion (TDPAD) wurden die elektrischen Feldgradienten (EFG) in den Interhalogenverbindungen F_2 , ClF , ClF_3 , BrF_3 und IF_5 am Ort des Fluorkerns im Temperaturbereich zwischen 10K und dem Schmelzpunkt gemessen.

Die Zahl der beobachteten Feldgradienten wird mit der Struktur der Moleküle in Zusammenhang gebracht. Anhand einfacher Modellvorstellungen werden unter anderem die in den Fluor-methanderivaten gemessenen Quadrupolkopplungskonstanten interpretiert.

Größe und Asymmetrie des Feldgradienten in den Molekülen F_2 und ClF sind in guter Übereinstimmung mit selbstkonsistenten Berechnungen der Molekülwellenfunktionen. Die Feldgradienten in den anderen untersuchten Molekülen lassen sich durch das Townes und Dailey Modell zufriedenstellend beschreiben.

Die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten wird im Rahmen des Modells von Bayer diskutiert und ergibt für die zweiatomigen Moleküle vernünftige Werte für die Torsionsfrequenzen und die Trägheitsmomente.

Für die unerwartete Temperaturabhängigkeit der Amplituden wird ein temperaturabhängiger Einfang der angeregten Fluorkerne in die jeweiligen Moleküle vorgeschlagen, dessen analytische Beschreibung aber noch aussteht.

Inhalt

1. Einleitung.....	1
2. Grundlagen der Meßmethode.....	3
2.1 Die ungestörte γ -Winkelverteilung.....	3
2.2 Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung.....	9
2.3 Die gestörte γ -Winkelverteilung.....	12
3. Experiment.....	14
3.1 Targetpräparation.....	14
3.2 Strahleigenschaften, Meßanordnung, Elektronik.....	15
3.3 Auswertung der Daten.....	17
4. Beschreibung der Meßergebnisse und Struktur der Moleküle..	20
4.1 Chlormonofluorid.....	20
4.2 Chlortrifluorid.....	23
4.3 Bromtrifluorid.....	27
4.4 Jodpentafluorid.....	29
4.5 Fluor.....	32
5. Der Einfluß des Festkörpers auf das Meßergebnis.....	36
5.1 Defekte in Molekülkristallen.....	36
5.2 Der Einfluß der intermolekularen Kräfte auf den EFG...41	
6. Theoretische Betrachtungen zur Größe der EFGs.....,....	47
6.1 Berechnung des EFGs in ClF und F ₂	47
6.2 Interpretation der reduzierten Kopplungskonstanten....49	
7. Die Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten.....	56
8. Interpretation der Amplituden A ₂₂	62
8.1 Die Abhängigkeit der Amplitude vom Targetmaterial....63	
8.2 Die Abhängigkeit der Amplitude von der Temperatur....65	
9. Schlußbemerkung.....	69
10. Anhang.....	70
10.1 Tabellen der Meßergebnisse.....	70
10.2 Physikalische Daten der untersuchten Verbindungen...73	
11. Literaturverzeichnis.....	74

1. Einleitung

Seit der Entdeckung der Kernquadrupolresonanz (NQR) durch Dehmelt und Krüger 1950 [DehK 50] wurden zahlreiche weitere Methoden entwickelt, um die Quadrupolkopplungskonstante $e q Q / h$ im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand zu bestimmen. Ebenso zahlreich sind die Versuche, für die Fülle der inzwischen vorliegenden Daten sowohl die absolute Größe der Feldgradienten (EFG) $e q$, als auch deren Temperaturabhängigkeit theoretisch zu beschreiben.

Townes und Dailey haben in grundlegenden Arbeiten gezeigt, daß die Kopplungskonstante und der Asymmetrieparameter η Informationen über Molekülstrukturen und die chemische Bindung liefern können [TowD 49, DaiT 55]. Die Aussagekraft dieser semiquantitativen Methode wird auch in dieser Arbeit angewandt.

Um den Beitrag des Ionengitters zum Feldgradienten in Ionenkristallen und Metallen abzuschätzen, hat de Wette eine Methode entwickelt [Wet 61]. Einen Zusammenhang zwischen ionischem Beitrag und elektronischem Beitrag zum EFG in Metallen haben Raghavan et al. in einer "universellen" empirischen Korrelation gefunden [RagK 75].

Seit der Entwicklung schneller EDV-Anlagen wurden Feldgradienten von einfachen Molekülen auch vorhersagbar durch Anwendung selbstkonsistenter Methoden zur Berechnung der elektronischen Molekülwellenfunktionen.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Feldgradienten in den verschiedenartigen Festkörpern hat sich bisher in keiner universellen Formel niedergeschlagen und es ist zweifelhaft, ob dies überhaupt möglich sein wird.

Für hexagonale Metalle haben unter anderen Nishiyama et al. einen Ansatz vorgeschlagen, der die beobachtete $T^{3/2}$ -Abhängigkeit zu erklären vermag [NisR 78]. Jüngste Untersuchungen an Halbmatalen und Halbleitern stellen die universelle Verwendbarkeit dieses Ansatzes für metallische Systeme allerdings in Frage [BarB 82].



Die schwache Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten in Molekulkristallen und Ionenkristallen wurde bereits früh von Bayer [Bay 51] und Kushida, Benedek und Bloembergen [KusB 56] zufriedenstellend erklärt.

Während die meisten Daten an den Halogenatomen Chlor, Brom und Jod mittels der NQR-Methode gewonnen wurden, weil der Kernspin $I=1/2$ des Grundzustands von ^{19}F solche Untersuchungen nicht ermöglichte, liefert die Beobachtung der gestörten γ -Winkelverteilung (TDPAD) auch für diesen Kern Ergebnisse durch die Verwendung des durch eine Kernreaktion angeregten $5/2^+$ -Zustands.

Die TDPAD-Methode hat gegenüber herkömmlichen Resonanzmethoden sowohl Vor- als auch Nachteile:

Zum Einen stehen damit auch Kerne zur Verfügung, deren Kopplungskonstante bisher nicht bestimmbar war, was im Fall von ^{19}F insofern von Interesse ist, als nun die bisher bestehende Lücke in den Halogenverbindungen geschlossen werden kann;

zum Anderen erfordert diese Methode die Bestrahlung der interessierenden Verbindung mit Protonen oder α -Teilchen, was unter Umständen die Kopplungskonstante durch chemische Reaktionen und Defektbildung beeinflussen kann.

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal temperaturabhängige Untersuchungen der elektrischen Quadrupolwechselwirkung am Ort des Fluorkerns in den van-der-Waals-Kristallen von F_2 und den Interhalogenverbindungen ClF , ClF_3 , BrF_3 und IF_5 vorgestellt.

2. Grundlagen der Meßmethode

Die Emissionswahrscheinlichkeit von elektromagnetischer Strahlung hängt im allgemeinen ab vom Winkel θ zwischen dem Erwartungswert des Drehimpulsvektors $\langle I \rangle$ des strahlenden Systems und der Richtung $\underline{k}$ unter der das γ -Quant nachgewiesen wird. Da bei der hier angewandten Methode die Polarisation der Strahlung nicht beobachtet wird, bezeichnet der Ausdruck "Winkelverteilung" stets die Intensität der γ -Strahlung in eine feste Richtung $\underline{k}$.

Die folgende Darstellung der gestörten γ -Winkelverteilung beschränkt sich auf die Definition der zum Verständnis dieser Arbeit unerläßlichen Formeln und Größen. Ausführliche Ableitungen sind in der Literatur zu finden, z.B. [FraS 65, SteA 75, MorY 76].

2.1 Die ungestörte γ -Winkelverteilung

Eine Ansammlung von Kernen mit dem Spin I enthält im allgemeinen $2I+1$ Komponenten m bezüglich einer beliebigen Quantisierungsachse. Die Wahrscheinlichkeit in dieser Anordnung die Komponente m anzutreffen wird durch einen Besetzungsparameter $P(m)$ beschrieben. Im Fall einer isotropen Verteilung der Kernspins gilt

$$P(m) = 1/(2I+1) \quad \text{für alle } m \quad (2.1)$$

und die Winkelverteilung der γ -Strahlung ist ebenfalls isotrop. Wird das betrachtete Niveau durch eine Kernreaktion bevölkert, so sind die Kernspins bezüglich der Strahlachse z der anregenden Teilchen ausgerichtet. Je nach Form der Verteilung $P(m)$ unterscheidet man zwischen

$$\begin{array}{lll} \text{Polarisation:} & P(m) \neq P(-m) & \text{und} \\ \text{Alignment:} & P(m) = P(-m). & \end{array}$$

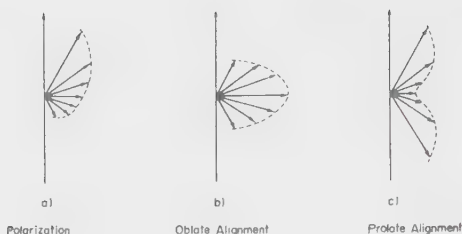


Abbildung 2.1:

Zur Symmetrie von Kernspinorientierungen (aus [MorY 76])

Werden z-Komponenten mit niedrigem $|m|$ mit großer Wahrscheinlichkeit besetzt, so spricht man von einem oblatem Alignment. Die Bevölkerung angeregter Niveaus durch eine Kernreaktion führt bei einem unpolarisierten Teilchenstrahl im allgemeinen zu einem oblaten Alignment und die Kernspins sind rotations-symmetrisch zur Strahlachse ausgerichtet (Abb. 2.1). Nach den Gesetzen der Quantenstatistik wird ein solches Ensemble beschrieben durch einen Dichteoperator

$$\rho(I) = \sum_{m=-I}^{+I} |Im\rangle P(m) \langle Im| \quad (2.2)$$

der von Fano eingeführt wurde [Fan 53]. Wählt man die Strahlachse als Quantisierungsachse, so ist die Dichtematrix diagonal:

$$\rho(I) = \begin{pmatrix} P(I) & & & & \\ & P(I-1) & & & \\ & & \dots & & \\ & & & P(m) & \\ & & & & \dots \\ & & & & & P(-I+1) \\ & & & & & & P(-I) \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Wegen ihres einfacheren Drehverhaltens benützt man anstelle der Dichtematrizen folgende Linearkombinationen:

$$\rho^{(\lambda)}(I) = \sqrt{2\lambda+1} \sum_m (-1)^{I+m} \begin{pmatrix} I & I & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \langle Im | \rho | Im \rangle \quad (2.4)$$

Die $\rho^{(\lambda)}(I)$ transformieren bei Rotationen wie sphärische Tensoren vom Rang λ . Sie unterscheiden sich von den bei achsialer Symmetrie verwendeten "Orientierungsparametern" $B_\lambda(I)$ nur durch einen spinabhängigen Faktor [BliG 57]

$$B_\lambda(I) = \sqrt{(2I+1)} \rho^{(\lambda)}(I) \\ = \sqrt{(2\lambda+1)(2I+1)} \sum_m (-1)^{I+m} \begin{pmatrix} I & I & \lambda \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} P(m) \quad (2.5)$$

Aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten folgt $0 \leq \lambda \leq 2I$. Außerdem kann man zeigen, daß bei Rotationsinvarianz nur geradzahlige Werte von λ auftreten.

Die Winkelverteilungsfunktion $W(\underline{k}, z)$ enthält in Störungsrechnung 1. Ordnung Matrixelemente der Form

$$\langle f | H_{int} | i \rangle \langle i | \rho | i' \rangle \langle i' | H_{int} | f' \rangle \quad (2.6)$$

H_{int} ist der Operator für die Emissionswahrscheinlichkeit einer ebenen Welle. Die Eigenfunktionen dieses Operators nehmen einfachere Gestalt an bei Drehung der z -Achse des Koordinatensystems in die Ausbreitungsrichtung $\underline{k}$ des γ -Quants, die zu einem Legendre-Polynom führt, in das der Drehwinkel ϑ eingeht. Die Übergangsmatrixelemente lassen sich nach längerer Rechnung zu den Winkelverteilungskoeffizienten $A_\lambda(\gamma)$ zusammenfassen, sodaß man für die Winkelverteilung der γ -Quanten bei Abwesenheit einer äußeren Störung die zeitunabhängige Funktion

$$W(\vartheta, t) = \sum_{\lambda \text{ gerade}} A_\lambda(\gamma) B_\lambda(I) P_\lambda(\cos \vartheta) \quad (2.7)$$

erhält. Zwar lassen sich die Koeffizienten $A_\lambda(\gamma)$ exakt berechnen [Yam 67], jedoch hängen die Orientierungsparameter $B_\lambda(I)$ von Form und Größe des Alignments und auch von der Protonenenergie ab. Deshalb bestimmt man das Produkt $A_\lambda B_\lambda$ zweckmäßigerweise durch ein Experiment. Abbildung 2.2 zeigt eine Messung der Winkelverteilung von $^{19}\text{F}^*$ von Kreische et al., deren angepaßte Funktion (2.7) die folgenden Werte liefert [KreN 78]

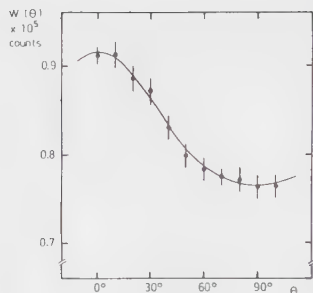


Abbildung 2.2:

γ -Winkelverteilung der Reaktion $^{19}\text{F}(p,p')^{19}\text{F}^*$ bei $E_p = 5.5 \text{ MeV}$

$$\begin{aligned} A_0 B_0 &\equiv A_{00} \equiv 1 \\ A_2 B_2 &\equiv A_{22} = 0.12 \\ A_4 B_4 &\equiv A_{44} = 0.004 \end{aligned} \quad (2.8)$$

Höhere Terme treten wegen des Spins $I=5/2$ des angeregten Zustands nicht auf. A_{44} ist im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar, sodaß für die ungestörte Winkelverteilung geschrieben werden kann

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) \quad (2.9)$$

Bedingt durch die spezielle Targetpräparation ist in diesem Fall (und für zukünftige ^{19}F -Rückstoßimplantationen) auch das Verhalten des bei der Kernreaktion produzierten Alignments als Funktion der Anregungsenergie von Interesse. Zu diesem Zweck wurden Messungen der Anisotropie der γ -Strahlung an mit $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ CaF_2 bedampften C-backings im Energiebereich $1.3 < E_p < 5.4$ MeV durchgeführt. In Abbildung 2.3 sind zwei Energiespektren und das zugehörige Energieschema für ^{19}F dargestellt. Im Gegensatz zur früheren Annahme (siehe [PetB 54]) liegt die maximale γ -Ausbeute in einem Energiebereich oberhalb 2.5 MeV.

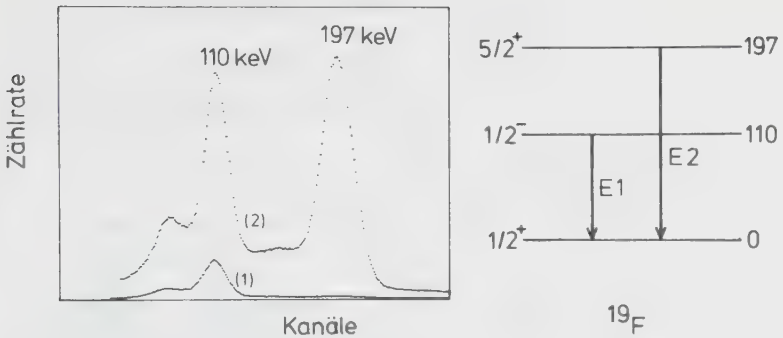


Abbildung 2.3:

Energiespektren der Reaktion $^{19}\text{F}(p,p')^{19}\text{F}^*$ für Protonenenergien von 1.447 MeV (1) und 2.828 MeV (2) und zugehöriges Niveauschema.

Die Anregungsfunktion der 197 keV Linie ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die gewichtete Mittelung über alle Meßpunkte bis 5 MeV ergibt

$$A_{22} = 0.15(2),$$

was als maximal erreichbare Amplitude bei vollständiger Abbremsung der Protonen in einem "dicken" Target angesehen werden kann. Weiterhin kann man aus den Daten errechnen, daß im Falle dünner Targets etwas höhere Amplituden auftreten können. Die maximale Anisotropie von $A_{22}=0.27$ erhält man für die Resonanz bei 2.661 MeV, die allerdings nur mit geringer Intensität beiträgt.

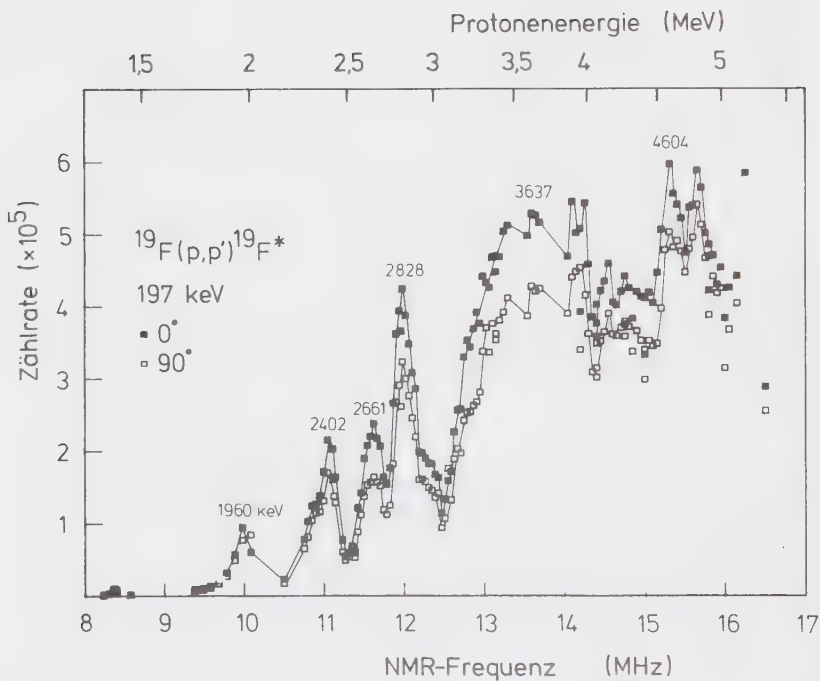


Abbildung 2.4:

γ -Ausbeute der Reaktion $^{19}\text{F}(p,p')^{19}\text{F}^*$ als Funktion der Protonenenergie für die 197 keV Linie.

2.2 Elektrische Kernquadrupolwechselwirkung

Die Wechselwirkungsenergie der elektromagnetischen Momente eines Korns in einem äußeren Feld mit dem Potential V wird durch den Hamiltonoperator

$$H_{el} = \int \int \frac{\rho_k(r_k) \rho_s(r_s)}{r} d\tau_s d\tau_k \quad (2.10)$$

beschrieben. Die folgende Ableitung der Eigenwerte des Hamiltonoperators der elektrischen Quadrupolwechselwirkung folgt einer Notation nach Ebert et al. [EbeS 66]. Die Entwicklung des Potentials $V(r)$ um den Kernmittelpunkt und formale Integration über τ_k führt zu

$$H_{el} = ZeV_0(r_e) + \underline{D} \cdot \underline{E} + \frac{1}{2} \underline{Q} \cdot \underline{\nabla E} + \dots \quad (2.11)$$

Man erkennt, daß die Wechselwirkung immer nur zwischen geometrisch gleichen Größen auftritt. Der erste Term in (2.11) spielt bei der Messung der elektrischen Hyperfeinaufspaltung keine Rolle, da er nur die energetische Lage des Schwerpunkts der Kernzustände $|Im\rangle$ beeinflusst, aber keine m -Aufspaltung bewirkt. Der zweite Term entspricht der elektrischen Dipolwechselwirkung, die für Kerne verschwindet, da sie nur geradzahlige elektrische Momente haben können. Der dritte Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten. Nach geeigneten Umformungen und Einführung von Drehimpulsoperatoren [Ram 53] erhält man für den Hamiltonoperator die gebräuchliche Form

$$H_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{i,j} \left[\frac{3}{2} (I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{ij} I^2 \right] \cdot \nabla_{ij}$$

$$\text{mit} \quad \nabla_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_j \quad (2.12)$$

Für die Energieeigenwerte ergeben sich bei achsialsymmetrischem Feldgradienten

$$\langle m | H_Q | m \rangle = \frac{eQ}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \cdot V_{zz} \quad (2.13)$$

Mit Hilfe der Quadrupolfrequenz

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar 4I(2I-1)} \quad (2.14)$$

läßt sich die kleinste nichtverschwindende Energiedifferenz $E_m - E_{m'}$ angeben durch

$$\omega_0 = \begin{cases} 3\omega_Q & \text{für ganzzahligen Spin } I \\ 6\omega_Q & \text{für halbzahligen Spin } I \end{cases} \quad (2.15)$$

Konventionell gibt man jedoch für die Stärke der Wechselwirkung die vom Kernspin unabhängige "Quadrupolkopplungskonstante" ν_Q an:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (2.16)$$

Im Fall eines nichtachsialsymmetrischen Feldgradienten enthält die Wechselwirkungsmatrix auch Nichtdiagonalelemente. Für den Spin $I=5/2$ erhält man folgende Säkulargleichung [Luc 69]

$$\left(\frac{E}{2\hbar\omega_Q}\right)^3 - 7\left(\frac{E}{2\hbar\omega_Q}\right) \cdot (3 + \eta^2) - 20(1 - \eta^2) = 0 \quad (2.17)$$

mit der man die Energieeigenwerte berechnen kann. Sie sind bei [GerW 69] angegeben. Für den Spin $5/2$ ist die Energieaufspal-

tung des Niveaus als Funktion des Asymmetrieparameters

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{V_{zz}}, \text{ wobei } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|, \quad (2.18)$$

in Abbildung 2.5 dargestellt. Bei achsialsymmetrischem Feldgradienten stehen die Übergangsfrequenzen im ganzzahligen Verhältnis 1:2:3.

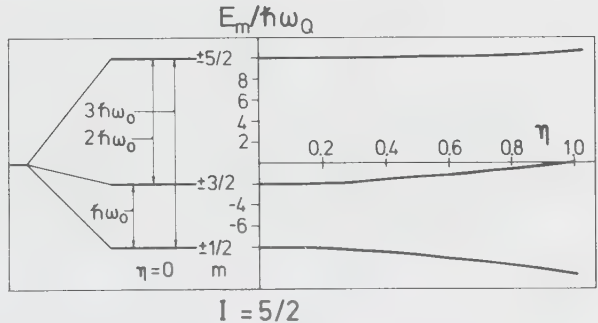


Abbildung 2.5:

Quadrupolaufspaltung eines 5/2-Niveaus als Funktion des Asymmetrieparameters η nach [Coh 54].

2.3 Die gestörte γ -Winkelverteilung

Liegt die Lebensdauer τ des angeregten Kernzustandes in der Größenordnung der Wechselwirkungszeit einer äußeren Störung, so kann sich die Orientierung der Kerne vor dem Zerfall meßbar ändern. Die Störung wird wie im vorigen Kapitel beschrieben durch die Wechselwirkung der Kernmultipolmomente mit den entsprechenden Multipolanteilen kernexterner Felder hervorgerufen. Je nach zeitlichem Verhalten unterscheidet man

- statische Wechselwirkungen, z.B. äußeres Magnetfeld, elektrostatischer Feldgradient;
- periodisch mit der Kreisfrequenz ω variierende Felder, sie können als statisch behandelt werden, solange $\omega\tau \ll 1$;
- dynamische Wechselwirkungen. Sie werden durch zeitlich fluktuierende Felder, wie sie z.B. in Flüssigkeiten auftreten, erzeugt und können im Gegensatz zu statischen und periodischen Wechselwirkungen zum vollständigen Verlust des Alignments führen.

Die Wechselwirkung H_Q hat zur Folge, daß sich die Dichtematrix $\rho(I)$ mit der Zeit verändert. Nach längerer Rechnung zeigt sich, daß die Zeitabhängigkeit der Winkelverteilung bei polykristalliner Probenstruktur in einem Störfaktor $G_{22}(t)$ zusammengefaßt werden kann,

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos\vartheta), \quad (2.19)$$

der folgende Gestalt hat:

$$G_{22}(t) = s_{20}(\eta) + \sum_{n=1}^3 s_{2n}(\eta) \cdot \cos[\omega_n(\eta)t]. \quad (2.20)$$

Die Frequenzen ω_n entsprechen den in Abbildung 2.5 eingezeichneten Übergängen. Nur im Fall $\eta=0$ sind sie ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz ω_0 . Die Amplituden s_{2n} hängen von den

Spins der beteiligten Kernzustände und vom Asymmetrieparameter ab. Für $\eta=0$ sind sie in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die rechte Spalte gibt den prozentualen Beitrag der Oberfrequenzen an, der bei Fouriertransformationen von Interesse ist.

Tabelle 2.1: Teilamplituden s_{2n} für $I=5/2$ und $\eta=0$

s_{20}	0.20000	
s_{21}	0.37143	100%
s_{22}	0.28571	77%
s_{23}	0.14286	38%

Der Störfaktor in der Form (2.20) setzt einen identischen Feldgradienten am Ort aller Sondenkerne voraus. In einem realen Kristall wird der Feldgradient jedoch bedingt durch Kristallbaufehler (Leerstellen, Versetzungen, Korngrenzen) um einen Mittelwert streuen. Die Verteilungsfunktion $P(\omega)$ der den EFG charakterisierenden Frequenz ω_0 läßt sich durch die Annahme einer Gauß- oder Lorentz-Verteilung mit der Breite δ beschreiben:

$$P_G(\omega) = (1/2\pi\delta_G) \exp[-(\omega - \omega_0)^2/2\delta_G^2] \quad (2.21)$$

$$P_L(\omega) = (1/\pi)\{\delta_L/[\delta_L^2 + (\omega - \omega_0)^2]\} \quad (2.22)$$

Die Faltung der Störfunktion (2.20) mit den oben angegebenen Verteilungsfunktionen führt zu exponentiellen Abschwächungsfaktoren in $G_{22}(t)$

$$\overline{G_{22}(t)}^{(G)} = \sum_n s_{2n} \exp[-\frac{1}{2}(n\delta_G t)^2] \cos(\omega_n t) \quad (2.23)$$

$$\overline{G_{22}(t)}^{(L)} = \sum_n s_{2n} \exp(-n\delta_L t) \cos(\omega_n t) \quad (2.24)$$

Welche der beiden Frequenzverteilungen die Verhältnisse besser beschreibt kann nur durch einen Fit an die Daten entschieden werden.

3. Experiment

Im folgenden werden experimentelle Details wie Herstellung der Targets, Meßanordnung und Auswertung der Daten beschrieben.

3.1 Targetpräparation

Relevante physikalische und chemische Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen sind im Anhang in Kapitel 10.2 verzeichnet. Fluor wurde von der Firma Fluka, Chlortrifluorid von Air Products bezogen. Die Reinheitsangaben lauteten >98% für F_2 und >99.5% für ClF_3 .

Die Verbindungen Chlormonofluorid, Bromtrifluorid und Jodpentafluorid wurden am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Dortmund synthetisiert, und in Quarzglasampullen in flüssigem Stickstoff transportiert. Weitere Proben von BrF_3 und IF_5 wurden unter Stickstoffatmosphäre in kupferne Targetbehälter gefüllt, die mit einem Teflonring und 60µ Kupferfolie verschlossen wurden. Diese Proben wurden bis zur Messung in einem mit Trockeneis gefüllten Dewargefäß aufbewahrt.

Die unter Normalbedingungen gasförmigen Verbindungen (F_2 , ClF , ClF_3) wurden über ein aus 6mm Edelstahlrohren und Swagelok® Verschraubungen aufgebautes Zuleitungssystem auf den gekühlten Kupfer-Targetfinger ($T < 20K$) aufgesprüht. Bei BrF_3 und IF_5 erwies sich diese Methode als unbrauchbar. Bedingt durch den relativ hohen Siedepunkt ($126^\circ C$ bzw. $100^\circ C$) war die Ausbeute an festem Target zu gering. Deshalb wurden die in Kupferbehälter abgefüllten Proben mit Thermokitt auf den noch warmen Kühlfinger montiert.

Vor den Messungen erwies es sich als notwendig, das F_2 -Target bei etwa 50K und das ClF_3 -Target bei etwa 150K für 5 Minuten zu tempern.

Die Meßtemperaturen zwischen 10K und Raumtemperatur wurden am Kühlfinger eines closed-cycle Refrigerators der Firma Leybold-Heraeus durch eingebaute Widerstände überwacht. Die Temperaturstabilität war, wenn nicht anders angegeben, besser als 0.1K.

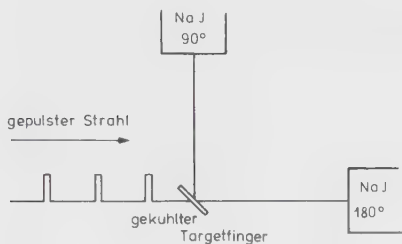


Abbildung 3.1:
Geometrie der experimentellen
Anordnung

3.2 Strahleigenschaften, Meßanordnung und Elektronik

Der zweite angeregte Zustand in ^{19}F wurde durch einen gepulsten Protonenstrahl mit der Energie 5 MeV bevölkert. Um brauchbare Ergebnisse zu erzielen muß die Pulsbreite ΔT und der Pulsabstand T in vernünftigem Verhältnis zur Lebensdauer τ des angeregten Zustands stehen:

$$\Delta T \ll \tau \ll T. \quad (3.1)$$

Durch die Wahl von $T=2\mu\text{s}$ und $T \leq 10\text{ns}$ wurde diese Bedingung erfüllt. Der zeitlich gemittelte Targetstrom lag in der Größenordnung lnA .

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die Geometrie der Meßanordnung. Der Protonenstrahl trifft unter 45° auf das Target. Die γ -Quanten werden unter Winkeln von 180° und 90° relativ zur Strahlachse von $7/4" \times 2"$ NaI(Tl) Kristallen und nachfolgenden Fotomultipliern nachgewiesen. Das Blockschaltbild in Abbildung 3.2 zeigt die Weiterverarbeitung der Signale. Jeder Detektor liefert ein energieproportionales Signal (E) und ein Signal

mit kurzer Anstiegszeit (t), das den Zeitpunkt eines γ -Zerfalls festlegt. Aus dem verstärkten Energiesignal wird die 197 keV Linie mit Hilfe eines Einkanal Diskriminators (TSCA) ausgeblendet und mit dem geeignet verzögerten Zeitsignal zur Koinzidenz gebracht. Die Ausgangssignale der Koinzidenzstufen enthalten

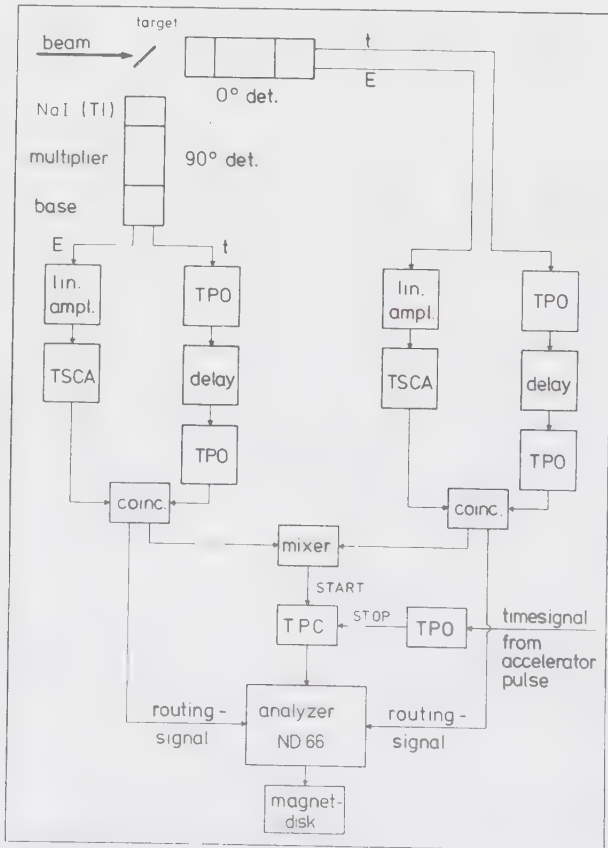


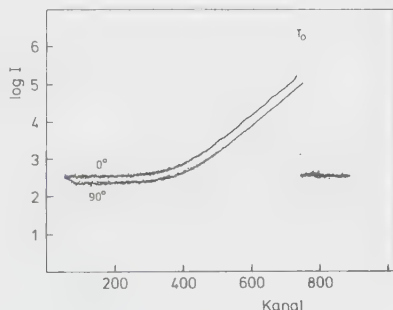
Abbildung 3.2:

Blockschaltbild der Meßelektronik. Die einzelnen Bauelemente werden im Text erklärt.

somit die Information über den Zeitpunkt der Entvölkerung des angeregten $5/2^+$ -Zustands. Sie dienen als Startsignal für einen Zeit-Impulshöhen-Wandler (IPC), der durch ein Referenzsignal vom Pulsungssystem gestoppt wird. Die Impulshöhe des IPC-Ausgangssignals ist proportional zur Zeitdifferenz zwischen Anregung und Zerfall des $5/2^+$ -Zustands. Sie wird von einem Vielkanalanalysator (ND66) verarbeitet, der die Signale je nach Herkunft (ROUTING) in verschiedene Datenbereiche einsortiert. Das Ergebnis sind zwei Zeitspektren, wie sie in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Die Spektren können vom Vielkanalanalysator auf eine PDP11/34-Rechenanlage überspielt und auf Magnetplatte abgespeichert werden.

Abbildung 3.3:

Rohdatenspektren $I(\vartheta, t)$ für IF_5 bei 30K. Die Zeitnullpunkte der beiden Spektren sind etwas gegeneinander verschoben. (Die Zeitachse läuft von rechts nach links).



Die Zeitauflösung dieser Apparatur ist im Wesentlichen durch die Auflösung der NaI(Tl)-Kristalle begrenzt und beträgt etwa 3ns. Die endliche Pulsbreite des Protonenstrahls war jedoch nie besser als 5ns, weshalb sie maßgebend für die Zeitauflösung dieser Experimente ist.

3.3 Auswertung der Daten

Die Zeitspektren in Abbildung 3.3 kann man beschreiben durch

$$I(\vartheta, t) = \epsilon_1 [I_0 \cdot \exp(-t/\tau) \cdot W(\vartheta, t) + U(\vartheta)] \quad (3.2)$$

Hier ist ϵ_1 die Ansprechwahrscheinlichkeit des Detektors und $U(\vartheta)$ der zeitlich konstante Untergrund. Um aus (3.2) eine der Störfunktion $G_{22}(t)$ proportionale Größe zu extrahieren, zieht man zunächst den Untergrund $\epsilon_1 U(\vartheta)$ von den Spektren ab und bildet dann kanalweise das Zählratenverhältnis

$$R(t) = 2 \cdot \frac{I(180^\circ, t) - \epsilon_1 I(90^\circ, t)}{I(180^\circ, t) + 2\epsilon_1 I(90^\circ, t)} \quad (3.3)$$

Die Größe c ist der Quotient der Ansprechwahrscheinlichkeiten und wird durch Integration der Zeitspektren zwischen festen Grenzen ermittelt

$$c = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \frac{\int I(180^\circ, t) dt}{\int I(90^\circ, t) dt} \quad (3.4)$$

wobei das Gleichheitszeichen strenggenommen nur im Fall verschwindender Störung $W(\vartheta, t)$ gilt. Durch Einsetzen von (2.19) in (3.3) kann man zeigen, daß $R(t)$ gleich der Störfunktion ist.

$$R(t) = A_{22} G_{22}(t) \quad (3.5)$$

Die Funktion (2.24) wurde mit Hilfe eines least-squares-Fitprogramms [HotK 80] an die gemäß (3.3) gewonnenen Zeitspektren angepaßt. Freie Parameter waren die Amplitude A_{22} , die Frequenz ω_0 , sowie die Frequenzverteilung δ .

Die aus den Fits erhaltenen Werte A_{22} müssen auf den endlichen Detektorraumwinkel und die endliche Zeitauflösung korrigiert werden. Die Korrektur auf den Raumwinkel erweist sich bei dem hier verwendeten Target-Detektor-Abstand von 10cm als vernachlässigbar klein; die endliche Zeitauflösung spielt nur bei den Fluorspektren eine Rolle und führt zu einem Korrekturfaktor von 1.2.

Zu Demonstrationszwecken ist es zuweilen hilfreich, auch Fouriertransformierte des Zählratenverhältnisses $R(t)$ zu betrachten. Zu diesem Zweck wurden die $R(t)$ -Spektren nach der Simpsonschen Regel auf Cosinusterme analysiert

$$F(\omega) = \frac{2}{T} \int_0^T H(t) \cdot R(t) \cdot \cos(\omega t) dt \quad (3.6)$$

Die Gewichtungsfaktoren

$$H(t) = \cos\left(\frac{\pi}{T}t\right) + 1 \quad (3.7)$$

berücksichtigen die mit der Zeit t zunehmenden statistischen Fehler im Zeitspektrum $R(t)$.

4. Beschreibung der Meßergebnisse und Struktur der Moleküle

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Winkelverteilungsmessungen auf zwei verschiedene, äquivalente Arten dargestellt. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten wurden Zeitspektren gemäß Gl. (3.3) gebildet und ein least squares fit der Funktion(2.24) an die Daten durchgeführt. Im folgenden wird für jede Verbindung ein typisches Zeitspektrum $R(t)$ vorgestellt. Zur Demonstration des qualitativen Temperaturverhaltens der Meßergebnisse haben sich Fourieranalysen der Zeitspektren als anschaulicher erwiesen. Die Anzahl der beobachteten, scharf definierten Wechselwirkungen und das Verhältnis ihrer Amplituden wird mit der Struktur der Moleküle in Zusammenhang gebracht.

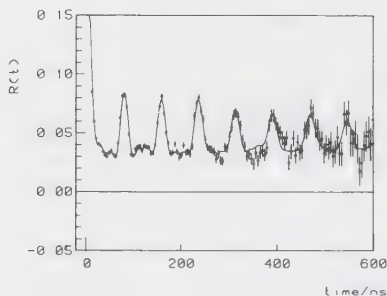


Abbildung 4.1:
Typisches Zeitspektrum von ^{19}F in ClF bei $T=10\text{K}$.

4.1 Chlormonofluorid

Abbildung 4.1 zeigt ein Zeitspektrum von ClF bei $T=10\text{K}$. Die eingezeichnete Fitkurve beinhaltet eine dominante Kopplungskonstante von 86 MHz, $\eta=0$ mit einer Amplitude von etwa 6%, die der Cl-F -Bindung zugeordnet werden muß. Nur bei dieser Temperatur ist ein kleiner Anteil der Sondenkerne einem EFG von 57 MHz, $\eta=0$ ausgesetzt, der, wie im nächsten Kapitel ersichtlich wird, mit der Bildung von ClF_3 -Molekülen erklärt werden kann.

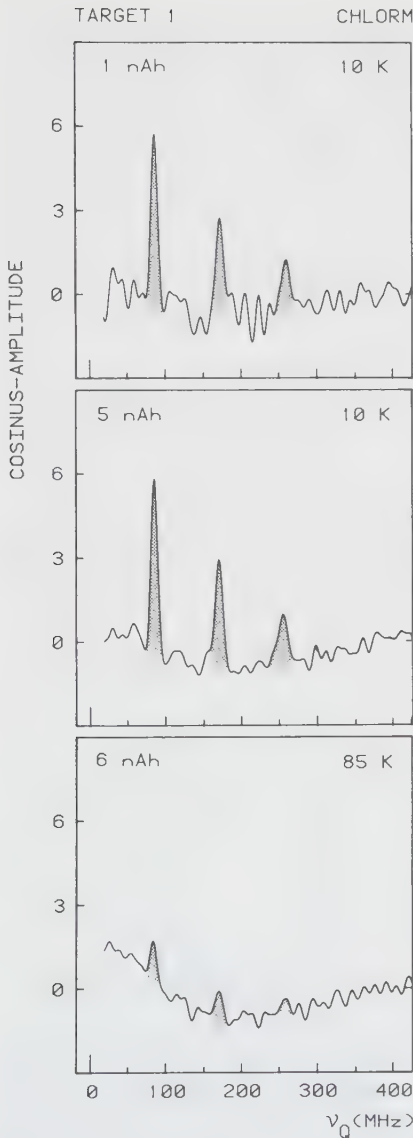


Abbildung 4.2 a:
Fourierspektren von ClF nach
verschiedenen Protonendosen.

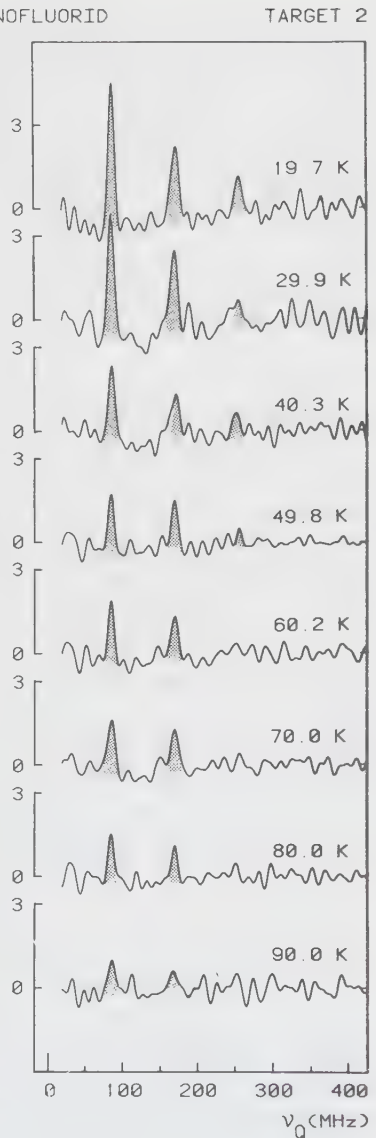


Abbildung 4.2 b:
Fourierspektren von ClF bei
verschiedenen Temperaturen.

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit des EFG wurden zwei gleichartige Targets verwendet. Mit Target 1 wurde zunächst untersucht, ob der Protonenbeschuß einen Einfluß auf das Meßergebnis hat. Dazu wurden mehrere aufeinanderfolgende Messungen bei $T=10\text{K}$ durchgeführt. In Abb. 4.2 a sind Fourieranalysen von zwei dieser Messungen nach einer Dosis von 1 nAh und 5 nAh Protonen dargestellt. Sie zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Ergebnisse. Eine darauffolgende Messung bei $T=85\text{K}$ ergab ein Absinken der Amplitude auf etwa 1/4 des Anfangswertes zugunsten einer Frequenzverteilung um Null. Die Kopplungskonstante verringerte sich um 2.1 MHz (Abb. 4.2 a unten).

Mit einem zweiten Target wurde die Temperaturabhängigkeit der Meßgrößen genauer untersucht. Dabei zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der Amplituden mit steigender Temperatur (Abb. 4.2 b). Leider konnten die $R(t)$ -Spektren wegen Schwierigkeiten mit der Meßelektronik erst ab etwa 100 ns ausgewertet werden. Deshalb ist die bei 85K in Target 1 beobachtete Frequenzverteilung um Null, die auch beim Target 2 mit großer Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, nicht nachweisbar.

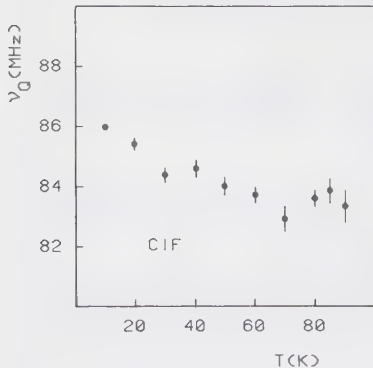


Abbildung 4.3 a:
Temperaturabhängigkeit der
Kopplungskonstante von ClF.

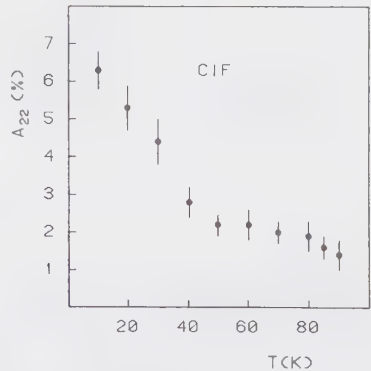


Abbildung 4.3 b:
Temperaturabhängigkeit der aus
den Fourierpektren entnommenen
Amplitude in ClF

Die in den Fourierspektren fast nicht wahrnehmbare Abnahme der Kopplungskonstante mit steigender Temperatur ist in Abb. 4.3 a in gespreiztem Maßstab dargestellt. Sie läßt sich durch die Annahme von Torsionsschwingungen der Moleküle im Kristallverband erklären. Darauf soll in einem späteren Kapitel näher eingegangen werden.

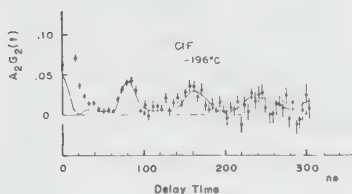


Abbildung 4.4:
Zeitspektrum von ^{19}F in ClF
entnommen aus [SugM 64].

Die Kopplungskonstante von ^{19}F in ClF wurde bereits vor längerer Zeit von Sugimoto et al., allerdings nur mit mäßiger Genauigkeit, bei $T=77\text{K}$ bestimmt [SugM 64]. Ihr Wert von $\nu_Q(77\text{K}) = 82.7(4.0)$ MHz ist in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit ermittelten Wert von 83.6 MHz bei $T=80\text{K}$. Das von Sugimoto beobachtete Zeitspektrum ist in Abb. 4.4 dargestellt. Man erkennt, daß auch hier eine Frequenzverteilung um Null auftritt, die zu einem Verlust der Amplitude während der ersten 50 ns führt. Dagegen ist der Absolutwert der Amplitude A_2 nicht mit unseren Messungen vergleichbar, da Sugimoto eine Anregungsenergie von 3.3 MeV verwendet, was, wie in Kapitel 2 beschrieben, zu einem von unserem abweichenden Anfangsalignment führt.

4.2 Chlortrifluorid

Das Zeitspektrum von ClF_3 (Abb. 4.5) zeigt zwei verschiedene Grundfrequenzen von 85.5 MHz, $\eta=0$ und 54.5 MHz, $\eta=0$ mit unterschiedlicher, aber kleinerer Amplitude als in ClF. Dies läßt auf die Existenz zweier chemisch verschiedener Fluorplätze im Molekül schließen. In Abb. 4.6 ist die Struktur des Moleküls

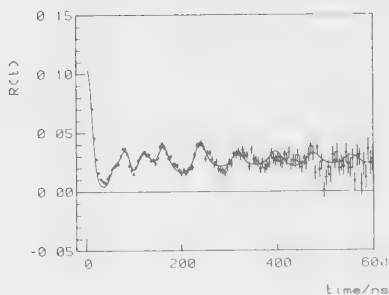


Abbildung 4.5:
Typisches Zeitspektrum von ^{19}F in ClF_3 bei $T=22\text{K}$.

XF_3 , $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ mit Parametern entnommen aus [DowA 73] dargestellt. Chlor bzw. Brom bildet sp^3d -Hybridbahnen, die in die Ecken einer trigonalen Bipyramide weisen. Die Fluoratome sitzen an beiden Spitzen (axiale Plätze) und einer der Grundflächenpositionen (äquatorialer Platz). Die Abstoßungskräfte der beiden freien Elektronenpaare führen zu einem Abweichen des Winkels α vom Idealwert 90° . Da die beiden axialen Positionen chemisch äquivalent sind, sich aber von der äquatorialen Position unterscheiden, erwartet man zwei unterschiedliche Kopplungskonstanten mit dem Amplitudenverhältnis 2:1. Aus den gemessenen Daten folgt, daß die axialen Plätze zur Kopplungskonstanten von 85.5 MHz, der äquatoriale Platz zu der von 54.5 MHz führen und aus dem Amplitudenverhältnis kann man schließen, daß der äquatoriale Platz mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit besetzt wird.

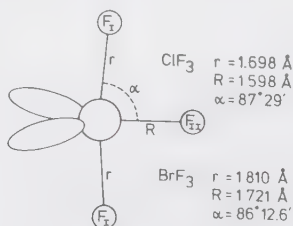


Abbildung 4.6:
Struktur der Moleküle ClF_3 und BrF_3 . Nach [DowA 73].

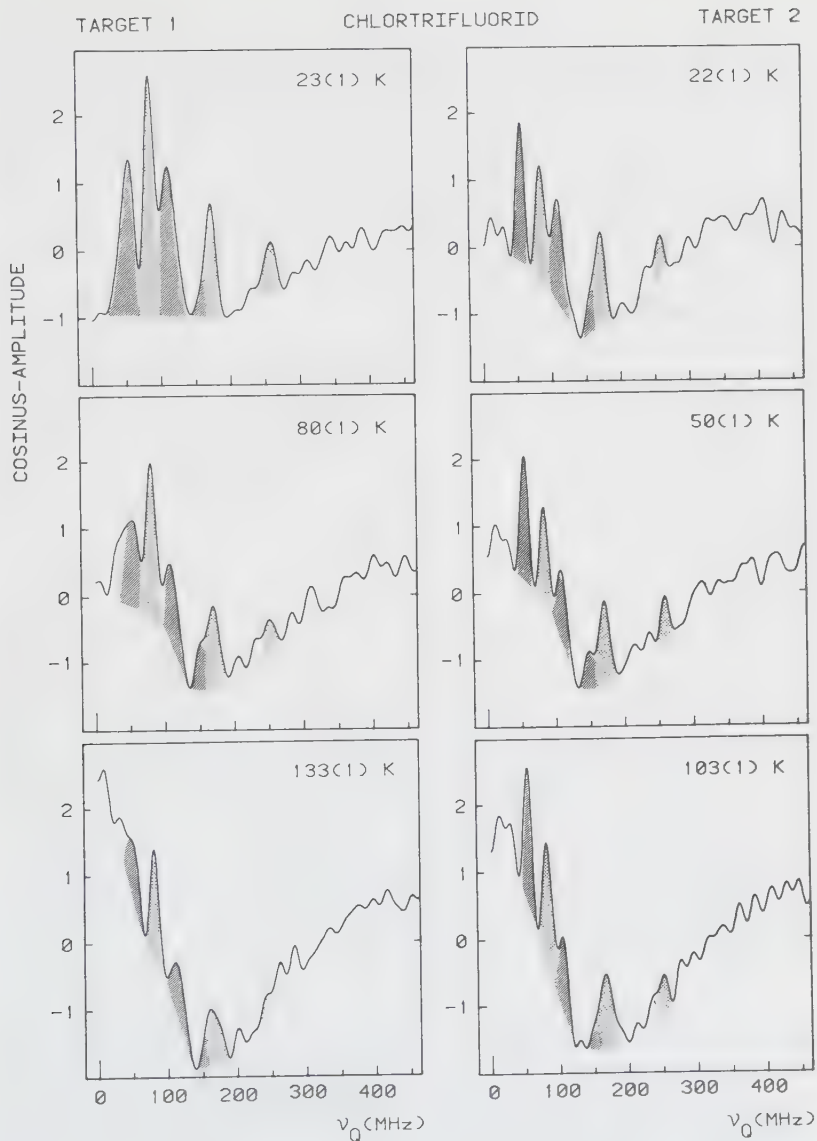


Abbildung 4.7: Fourierspektren von ClF_3 bei verschiedenen Temperaturen. Links Target 1, rechts Target 2.

Abb. 4.7 zeigt das Verhalten der beiden untersuchten Targets bei verschiedenen Temperaturen. Während man bei Target 1 eine Abnahme der Amplituden und parallel das Ansteigen einer Frequenzverteilung um Null beobachtet, zeigt Target 2 schon bei tiefen Temperaturen eine Frequenzverteilung um Null, aber annähernd temperaturunabhängige Amplituden. Im Gegensatz zum Verhalten bei ClF sind die beobachteten Effekte nicht reversibel. Beide Targets zeigten nach längerer Meßdauer bei allen Temperaturen ein Spektrum ohne diskrete Frequenzen. Dies läßt darauf schließen, daß festes Chlortrifluorid durch eine Protonendosis von einigen nAh so stark geschädigt werden kann, daß keine einheitliche Umgebung der Sondenkerne mehr vorhanden ist.

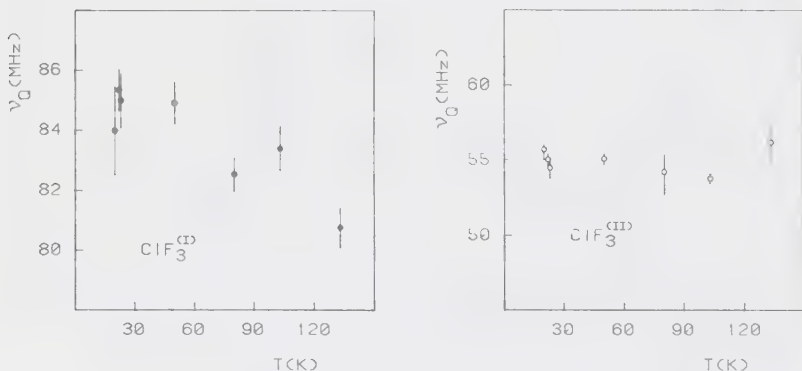


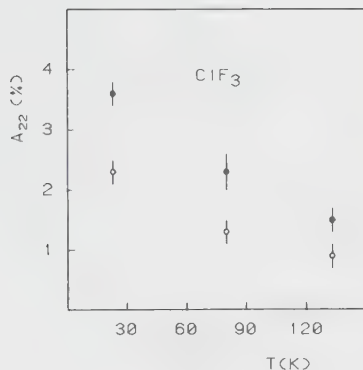
Abbildung 4.8 a, b:

Temperaturabhängigkeit der beiden Kopplungskonstanten in ClF_3 . Die Nomenklatur entspricht der von Abb. 4.6.

Das oben geschilderte Verhalten hatte zur Folge, daß die Kopplungskonstanten bei verschiedenen Temperaturen nur mit mäßiger Genauigkeit bestimmt werden konnten. Aus der Abbildung 4.8 läßt sich dennoch die erwartete Abnahme der Kopplungskonstanten mit steigender Temperatur erkennen. Abbildung 4.9 zeigt das Verhalten der zugehörigen Amplituden des Targets 1.

Abbildung 4.9:

Temperaturabhängigkeit der Amplituden in ClF_3 , Target 1. Die vollen (leeren) Kreise gehören zur Frequenz I (II).



4.3 Bromtrifluorid

Das in Abbildung 4.10 dargestellte Zeitspektrum von Bromtrifluorid zeigt eine ähnliche Modulation wie das von Chlortrifluorid, was aufgrund der gleichen Molekülstruktur nicht verwunderlich ist. Es enthält die erwarteten zwei Kopplungskonstanten von 71 MHz, $\eta=0$ und 39.9 MHz, jedoch $\eta \neq 0$. Aus Abb. 4.12 entnimmt man, daß sich der beste Fit an die Daten unter der Annahme von $\eta=0.22$ erzielen läßt. Das Auftreten dieses nichtachsialsymmetrischen Feldgradienten an der äquatorialen Fluorposition in BrF_3 wird an anderer Stelle im Zusammenhang mit der Struktur des Festkörpers diskutiert.

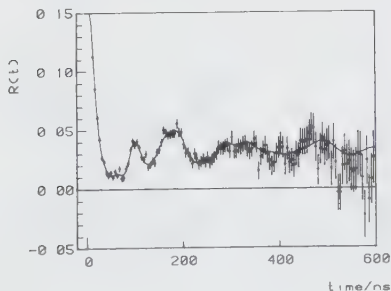


Abbildung 4.10:
Zeitspektrum von ^{19}F in BrF_3 bei $T=10\text{K}$.

Die bereits bei ClF_3 beobachtete Dosisabhängigkeit ist bei BrF_3 noch stärker ausgeprägt. Abb. 4.11 oben zeigt Fourierspektren zweier Messungen bei $T=10\text{K}$. Nach einer Protonendosis von 4 nAh sind die Amplituden bereits deutlich kleiner und die Peaks haben sich verbreitert. Eine darauffolgende Messung bei

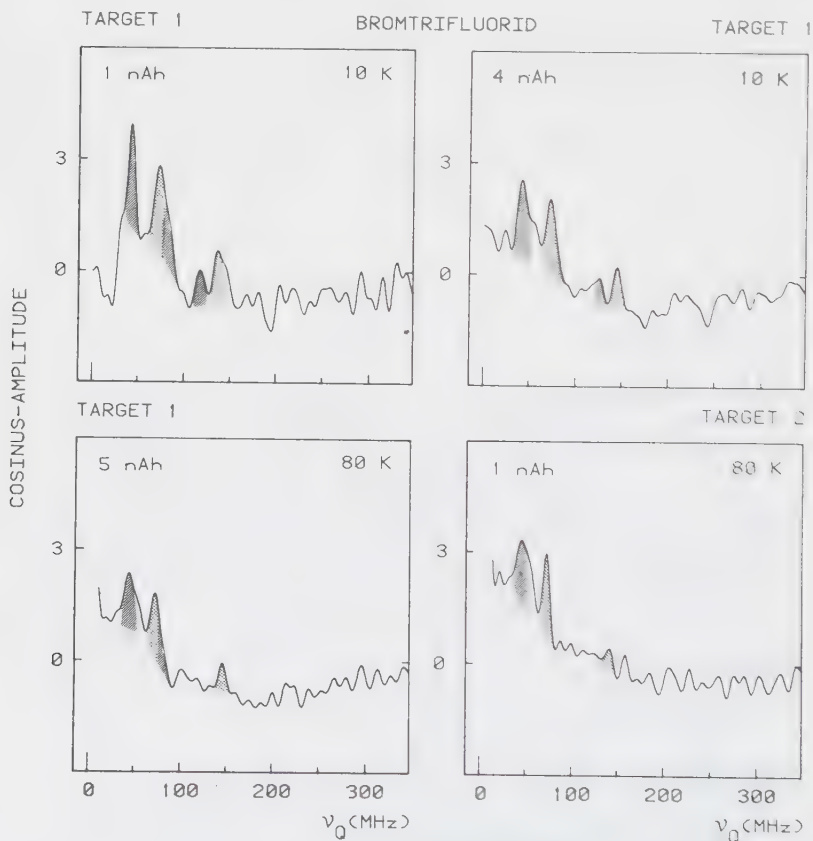


Abbildung 4.11:

Fourierspektren von BrF_3 nach verschiedenen Protonendosen bei 10K und 80K.

T=80K zeigte keine wesentliche Änderung des Fourierspektrums (Abb. 4.11 unten). Auch ein auf andere Weise präpariertes Target brachte kein ermutigenderes Ergebnis.

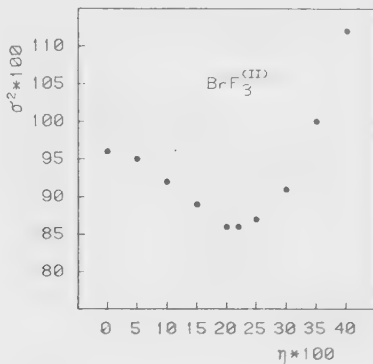


Abbildung 4.12:
Güte der Fitanpassung als Funktion des Asymmetrieparameters für die Frequenz II in BrF_3 .

Da die Grundfrequenzen in BrF_3 mit so geringer Amplitude vertreten sind, daß einige der Oberfrequenzen bereits im statistischen Rauschen verschwinden, erschien es wenig sinnvoll, die Temperaturabhängigkeit der EFGs genauer zu vermessen.

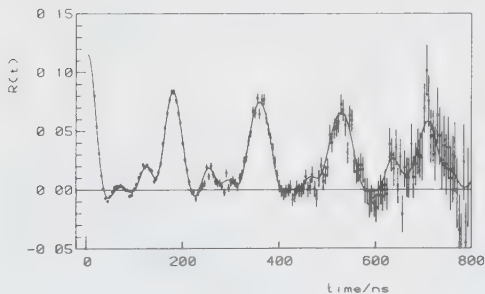


Abbildung 4.13:
Zeitspektrum von ^{19}F in IF_5 bei T=30K.

4.4 Jodpentafluorid

Ein typisches Zeitspektrum von IF_5 bei T=30K ist in Abb. 4.13 dargestellt. Man beobachtet zwei verschiedene Kopplungskonstanten von 37.8 MHz, $\eta=0.11$ und 52.9 MHz, $\eta=0$, die erste mit bemer-

kenswert hoher Amplitude von etwa 10%, die zweite mit etwa 2.5%. Das Auftreten zweier Frequenzen im Amplitudenverhältnis 4:1 steht im Einklang mit der Struktur des Moleküls, die in Abb. 4.14 skizziert ist. Die sp^3d^2 -Hybridbahnen des zentralen Jodatoms weisen in die Ecken eines verzerrten Oktaeders. Man unterscheidet wieder axiale (II) und äquatoriale (I) Positionen der Fluoratome, wobei erstere nur einfach besetzt, und deshalb mit der Kopplungskonstanten von 52.9 MHz korreliert sind. Die äquatorialen Fluoratome erfahren einen leicht asymmetrischen Feldgradienten von 37.8 MHz.

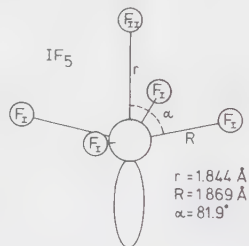


Abbildung 4.14:
Struktur des Moleküls IF₅
nach [DowA 73].

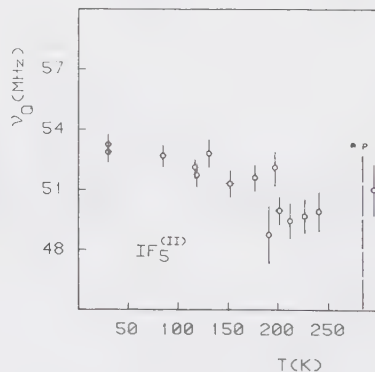
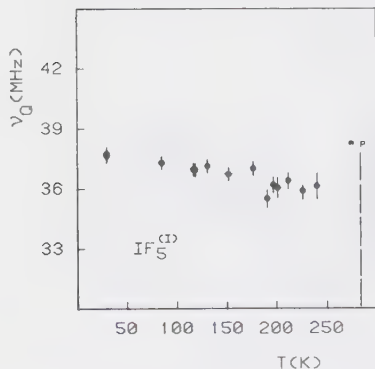


Abbildung 4.15 a und b:
Kopplungskonstanten der Fluorplätze I und II in IF₅ als Funktion der Temperatur.

JODPENTAFLUORID

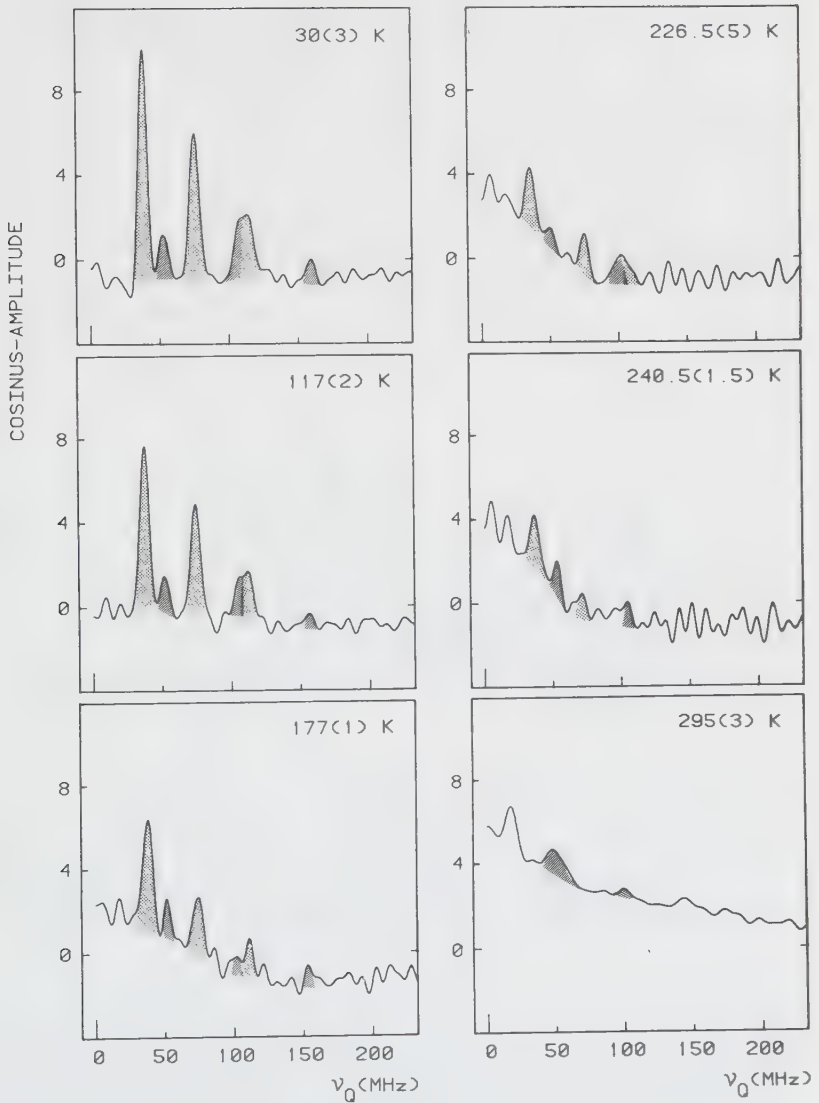


Abbildung 4.16: Fourierspektren von IF_5 bei verschiedenen Temperaturen.

Drei aufeinanderfolgende Messungen bei 30K ergaben identische Ergebnisse, sodaß ein Einfluß der Protonendosis im Vergleich zu ClF_3 und BrF_3 als gering angesehen werden kann. Abb. 4.16 zeigt Fourierspektren bei verschiedenen Temperaturen. Man beobachtet ein ähnliches Verhalten wie bei ClF . Die Amplituden der molekularen Kopplungskonstanten nehmen mit steigender Temperatur kontinuierlich ab, während eine Verteilung von EFGs um Null zunimmt. Bei Raumtemperatur (295K) verschwindet die Frequenz von 37 MHz völlig, die andere ist als relativ breiter Peak bei 51 MHz noch zu erkennen. Das geschilderte Verhalten ist reversibel, hängt also nicht von der Vorgeschichte des Targets ab.

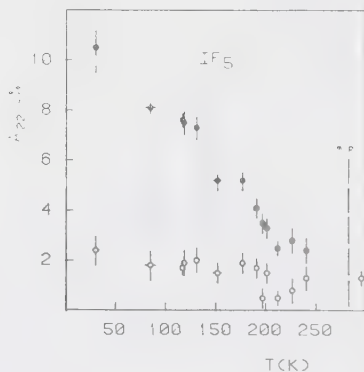


Abbildung 4.17:
Temperaturabhängigkeit der Amplituden in IF_5 . Meßpunkte und Fehlerbalken sind den Fourierspektren entnommen.

In Abb. 4.15 a und b sind die Kopplungskonstanten als Funktion der Temperatur aufgetragen. Abb. 4.17 zeigt das Verhalten der zugehörigen Amplituden. Auf beide Abhängigkeiten wird an anderer Stelle noch näher eingegangen.

4.5 Fluor

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Verbindungen beobachtet man bei festem Fluor das Spektrum mit der größten Modulation knapp unter dem Schmelzpunkt. Die Kopplungskonstante von 123.2

MHz ($T=36.5\text{K}$) ist so hoch, daß die endliche Pulsbreite der anregenden Protonen bereits eine Rolle spielt. Das in Abb. 4.18 dargestellte Zeitspektrum wurde mit einer Zeitauflösung $\sigma = 7.7$ ns gefittet. Abweichungen der Fitfunktion an den stumpfen Enden der Modulation lassen darauf schließen, daß die Zeitauflösung eher etwas besser war, das Target aber in einkristallinem Zustand vorlag. Beide Effekte haben nur einen Einfluß auf die Teilamplituden s_{2n} der drei Übergangsfrequenzen und lassen sich daher nicht trennen. Da sie jedoch keinen Einfluß auf die Größe der Übergangsfrequenzen haben, sollen sie hier nicht näher betrachtet werden.

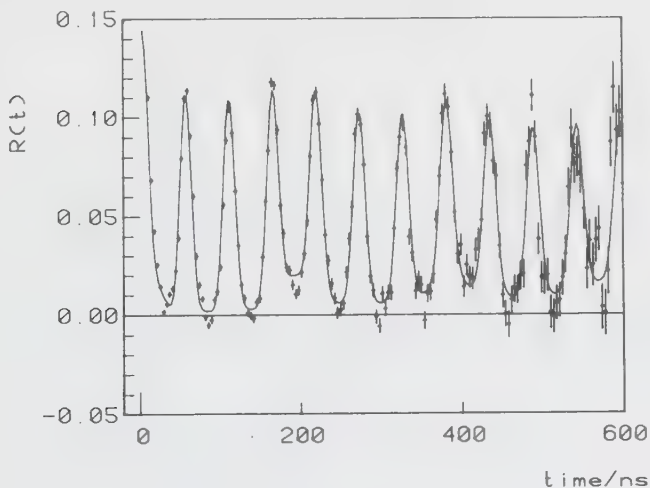


Abbildung 4.18: Zeitspektrum von ^{19}F in F_2 bei $T=36.5\text{K}$.

Das ungewöhnliche Ansteigen der Amplitude mit steigender Temperatur zeigen die Fourierspektren in Abb. 4.19. Bei 'hohen' Temperaturen sind deutlich 3 Übergangsfrequenzen zu erkennen. Somit ist die auch aus strukturellen Gründen naheliegende Annahme eines axialsymmetrischen Feldgradienten gerech-

FLUOR

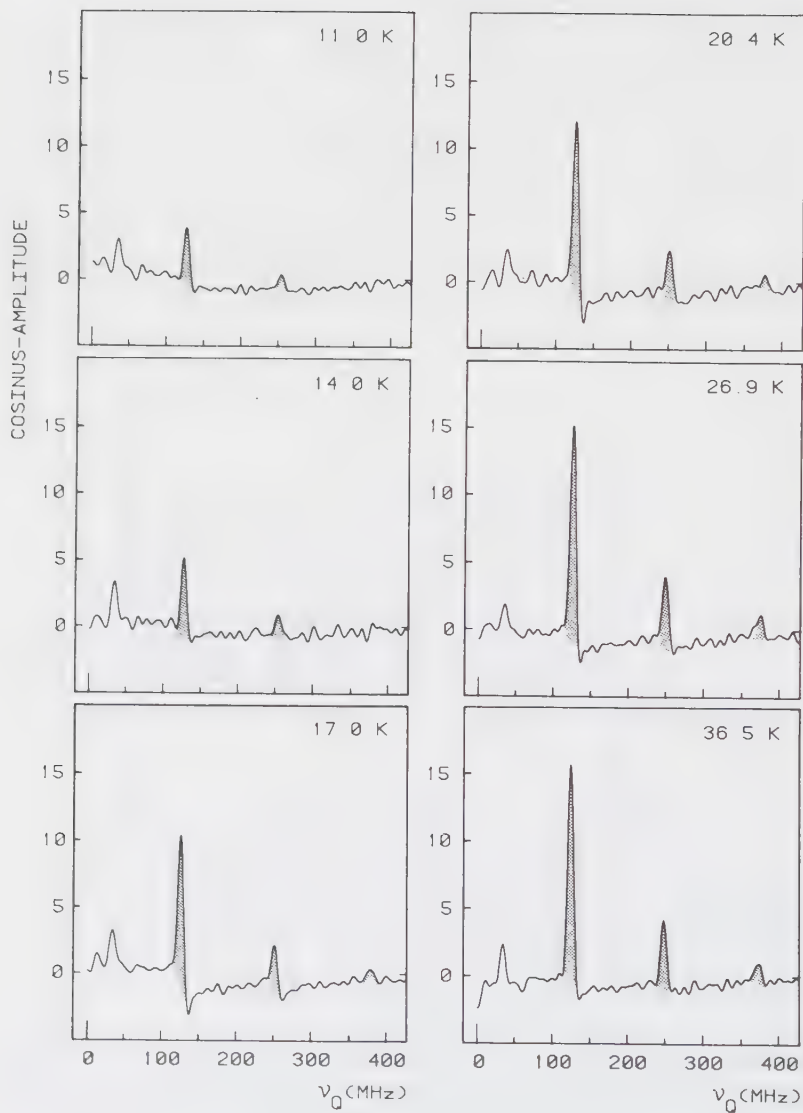


Abbildung 4.19: Fourierspektren von F_2 bei verschiedenen Temperaturen.

fertigt, obwohl die Daten bei 11K und 14K auch mit den Annahmen $\eta=1$ und $\sigma \rightarrow 0$ verträglich sind.

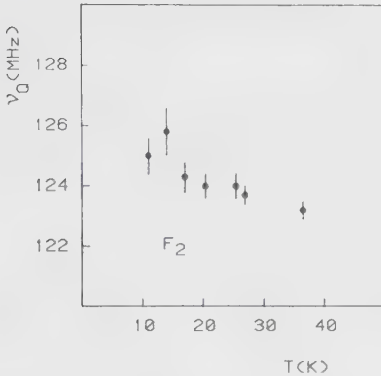


Abbildung 4.20:
Kopplungskonstante als Funktion
der Temperatur in festem Fluor.

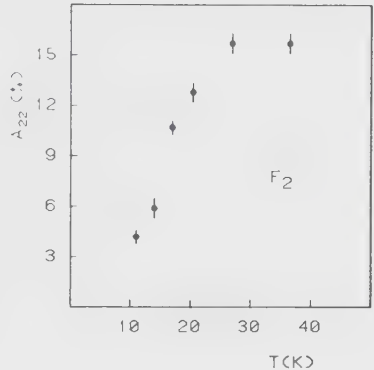


Abbildung 4.21:
Temperaturabhängigkeit der
zu Abb. 4.20 gehörigen Am-
plituden.

Den Fourierspektren entnimmt man ferner, daß bei etwa 34 MHz ein Peak auftritt, der eine temperaturunabhängige Amplitude und keine Oberschwingungen aufweist. Er ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Überlastung der Meßelektronik durch die bei reinem Fluor besonders hohen Zählraten, und weniger auf eine zweite Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. Beim Fit des Zeitspektrums (Abb. 4.18) wurde diese unerwünschte Schwingung durch eine Quadrupolfrequenz simuliert.

Der Temperaturverlauf von Kopplungskonstante und Amplitude ist in den Abbildungen 4.20 und 4.21 dargestellt, Nach jeder Messung wurde das Target auf 11K abgekühlt und eine Kontrollmessung durchgeführt, die im Rahmen des Meßfehlers zu jeweils identischen Ergebnissen führte. Die an nur einem Target gewonnenen Resultate für festes Fluor hängen somit ausschließlich von der Meßtemperatur ab.

5. Der Einfluß des Festkörpers auf das Meßergebnis

Die Bestimmung der elektrischen Quadrupolwechselwirkung mittels der gestörten γ -Winkelverteilung unterscheidet sich in zwei Punkten drastisch von den anderen nichtnuklearen Resonanzmethoden.

1) Der Sondenkern ^{19}F kann nur durch eine Kernreaktion in den der Quadrupolwechselwirkung unterliegenden, angeregten Zustand versetzt werden. Dies führt zwangsläufig zu einer Schädigung des Kristalls durch die anregenden Teilchen und die angeregten Rückstoßkerne.

Zahl und Qualität der bei verschiedenen Temperaturen beobachtbaren Feldgradienten lassen eventuell Rückschlüsse auf die produzierten Defekte und dynamische Prozesse in den untersuchten Verbindungen zu.

2) Die zu untersuchende Verbindung muß immer in einer festen Phase vorliegen, da sonst dynamische Wechselwirkungen das bei der Kernreaktion erzeugte Alignment zerstören können.

Besonders in Molekülkristallen stellt sich daher die Frage, inwieweit die gemessene Kopplungskonstante von der des freien Moleküls abweicht.

Auf beide Problemkreise soll nun näher eingegangen werden.

5.1 Defekte in Molekülkristallen

In den letzten Jahren sind Fehlorderungen vor allem in Metallen und metallischen Legierungen, aber auch in Ionenkristallen ausgiebig untersucht worden. Abgesehen von komplexen Defekten beobachtet man in diesen Festkörpern primär die Entstehung von

Zwischengitteratomen und Leerstellen aufgrund deren Wechselwirkung mit den Sondenatomen. Dieser Sachverhalt kann auf Molekülkristalle nicht ohne weiteres übertragen werden.

Der Grund dafür liegt in den zwei qualitativ verschiedenen Kräften, die zwischen den Teilchen eines Molekülkristalls wirken: zum Einen die starken kovalenten Bindungen, die für den Zusammenhalt der Moleküle sorgen (intramolekulare Kräfte), zum Anderen die schwachen van-der-Waals-Bindungen, die für die reguläre Anordnung der Moleküle in der festen Phase verantwortlich sind (intermolekulare Kräfte).

Analog zur Bezeichnungsweise etwa bei Ionenkristallen, ist es zweckmäßig, hier zwischen innermolekularen und zwischenmolekularen Sondenplätzen zu unterscheiden. Die Bezeichnung Leerstelle verliert in Molekülkristallen weitgehend ihre Bedeutung. An welcher Art der angesprochenen Plätze der angeregte Sondenkern zur Ruhe kommt, hängt von vielen Faktoren ab; z.B. der Restenergie des ^{19}F -Rückstoßatoms oder dem Stoßparameter mit dem es auf ein Atom trifft.

Den dieser Arbeit zugrunde liegenden Daten kann man entnehmen, daß in allen Verbindungen sowohl scharf definierte EFGs, als auch breit verteilte Feldgradienten um den Mittelwert Null auftreten. Letztere kann man als zwischenmolekulare Sondenplätze interpretieren. Das zwischen den Molekülen zur Ruhe gekommene Sondenatom fängt aufgrund seiner hohen Elektronenaffinität ein Elektron ein und wird dadurch zu einem F^- -Ion mit kugelsymmetrischer Elektronenhülle und verschwindendem EFG am Kernort. Da die intermolekularen Abstände in Molekülkristallen bis zu einem Faktor 2 größer sind als die intramolekularen, existiert eine große Anzahl zwischenmolekularer Plätze für dieses Fluorion, sodaß die beobachteten, breiten Verteilungen von Feldgradienten verständlich werden.

Neben diesen breitverteilten EFGs wurden in zahlreichen Molekülkristallen auch wohldefinierte Feldgradienten gefunden, die nicht mit dem Wert der typischen, molekularen X-F-Bindung übereinstimmen.

So beobachtet man in festem Stickstofftrifluorid und festem Kohlenstofftetrafluorid bei tiefen Temperaturen neben der Grundfrequenz des NF_3 - bzw. CF_4 -Moleküls auch eine Frequenz von etwa 127 MHz, die dem F_2 -Molekül zugeschrieben werden muß. In den

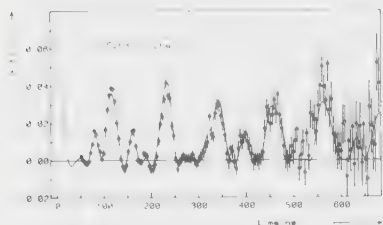


Abbildung 5.1:
Zeitspektrum von ^{19}F in CClF_3 bei $T=10\text{K}$. Die Fitfunktion berücksichtigt Frequenzen von 59.0 MHz, $n=0$ und 84.9 MHz, $n=0$. Aus [Hoh 82].

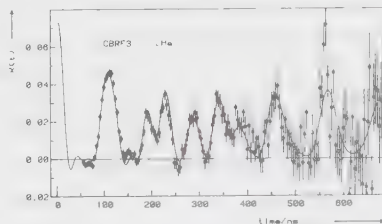


Abbildung 5.2:
Zeitspektrum von ^{19}F in CBrF_3 bei $T=10\text{K}$. Die Fitfunktion berücksichtigt Frequenzen von 59.1 MHz, $n=0$ und 70.4 MHz, $n=0$. Aus [Hoh 82].

Spektren der Methanhalogenderivate $\text{CX}_n\text{Y}_{4-n}$ ($X, Y = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, $0 < n < 4$) beobachtet man mit unterschiedlicher Intensität Kopplungskonstanten, die den Bindungen C-F, H-F, Cl-F und Br-F, (jedoch nicht F-F), entsprechen (siehe Abb. 5.1 und 5.2). Aus diesen Resultaten lassen sich einige einfache Regeln ableiten, die in Abbildung 5.3 graphisch veranschaulicht sind.

(i) Die ^{19}F -Rückstoßatome ersetzen nur innermolekulare Plätze, deren Atommasse kleiner oder gleich der eigenen Atommasse ($A=19$) sind.

(ii) Trifft der Ersetzungsstoß ein Atom mit $A < 19$, so geht der Sondenkern eine kovalente Bindung mit dem elektropositivsten Atom der nächsten Nachbarschaft ein.

(iii) Führt der Sondenkern am Ende seiner Bahn keinen Ersetzungsstoß aus, so ist er in der Lage, eine molekulare Bindung aufzubrechen, vorausgesetzt die Ionizität dieser molekularen Bindung ist kleiner als die der neuen $^{19}\text{F}^*\text{-X}$ -Bindung.

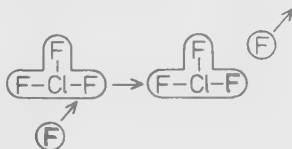


Abbildung 5.3 a: Beispiel für einen "regulären" Ersetzungsstoß im Molekül ClF_3 . Das Sondenatom ist fett gezeichnet.

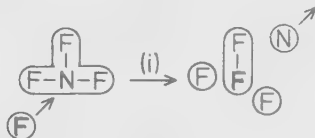


Abbildung 5.3 b: Beispiel für einen "irregulären" Ersetzungsstoß im Molekül NF_3 . Man beobachtet die Frequenz des Fluormoleküls.

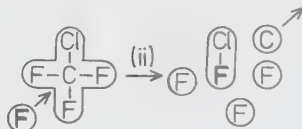


Abbildung 5.3 c: Beispiel für einen "irregulären" Ersetzungsstoß im Molekül CClF_3 . Man beobachtet die Frequenz des ClF -Moleküls.

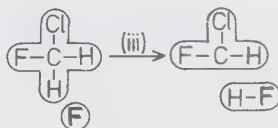


Abbildung 5.3 d: Beispiel für eine "Anlagerung" des Sondenatoms an das Molekül CClFH_2 . Man beobachtet die Frequenz des HF -Moleküls.

Diese empirisch gefundenen Regeln erklären, weshalb in den Spektren der Verbindungen ClF_3 , BrF_3 und IF_5 nicht die Frequenz des F_2 -Moleküls auftritt, obwohl z.B. IF_5 zu 5/6 aus Fluoratomen aufgebaut ist. Die in ClF bei 10K mit geringer Amplitude auftretende Frequenz von 57 MHz kann man als Anlagerung von zwischenmolekularen ^{19}F -Sondenatomen zu ClF_3 -Molekülen oder ClF_2^+ -Radikalen deuten.

Weiterhin wird verständlich, warum in den Methanhalogenderivaten die Amplitude der HF-Frequenz besonders hoch ist, wenn nur wenige der Wasserstoffatome durch Halogene substituiert sind (Fall iii).

Ein Vergleich der Meßergebnisse von CClF_3 und ClF_3 bzw. CBrF_3 und BrF_3 zeigt, daß die Kopplungskonstanten des axialen Fluorplatzes in den Interhalogenmolekülen sehr gut mit den Kopplungskonstanten der einfachen zweiatomigen Moleküle ClF bzw. BrF in den Methanderivaten übereinstimmen. Dies läßt darauf schließen, daß die axialen Bindungen in den Halogen-Trifluoriden hauptsächlich p-Charakter besitzen und die Hybridorbitale der zentralen Halogene auf die äquatoriale Ebene beschränkt bleiben. Zur selben Schlußfolgerung gelangen Gutowsky et al. durch eine ^{19}F -NMR-Untersuchung für IF_5 [GutH 51]. Somit darf man annehmen, daß auch die axiale Kopplungskonstante von IF_5 der des einfachen Moleküls IF sehr ähnlich ist.

Die Größe der in dieser Arbeit unmittelbar bestimmten Kopplungskonstante von ClF zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den aus ClF_3 und CClF_3 abgeleiteten Werten, und ist deshalb eine weitere Stütze für die oben gemachte Annahme.

Die Kenntnis des EFG in den einfachen Halogenmolekülen X-F ist für die Betrachtungen zur Absolutgröße der Feldgradienten in Kapitel 6 von Bedeutung.

5.2 Der Einfluß der intermolekularen Kräfte auf den EFG.

Die Frage nach der Auswirkung intermolekularer Kräfte auf die Kopplungskonstante in Molekülkristallen läßt sich für manche Sondenkerne durch das Experiment beantworten. In Tabelle 5.1 sind Ergebnisse von Messungen an verschiedenen Verbindungen in gasförmigem und festem Zustand zusammengestellt. Man erkennt, daß die Kopplungskonstante im festen Zustand immer niedriger als im gasförmigen ist, die Abweichung aber in den meisten Fällen nur wenige Prozent beträgt.

Tabelle 5.1: Vergleich zwischen Kopplungskonstanten von Molekülen in gasförmiger und fester Phase

		gasförmig		fest		Differenz
	Sonde	ν_Q (MHz)	Ref.	ν_Q (MHz)	Ref.	$\Delta\nu_Q/\nu_Q$
ClF	³⁵ Cl	145.99	[GilR 49]	141.4	[Liv 53]	-3.2%
CH ₃ Cl	³⁵ Cl	74.77	[KraD 54]	68.4	[Liv 51]	-8.5%
CF ₃ Cl	³⁵ Cl	77.93	[JohW 62]	77.58	[Liv 51]	-0.5%
CH ₃ Br	⁷⁹ Br	577.15	[KraD 54]	528.9	[Deh 50]	-8.4%
CF ₃ Br	⁷⁹ Br	619	[SheG 52]	604	[Zell 53]	-2.4%
CH ₃ I	¹²⁷ I	1929	[FleA 58]	1767.3	[RobD 54]	-8.4%
CF ₃ I	¹²⁷ I	2143.8	[GorS 57]	2069.2	[RobD 54]	-3.5%
Cl ₂	³⁵ Cl	109.75	[Jack 51]	108.95	[Liv 53]	-0.7%
Br ₂	⁷⁹ Br	769.86	[KinJ 54]	765	[RobD 54]	-0.5%
I ₂	¹²⁷ I	2292.43	[Jack 54]	2156	[RobD 54]	-6.0%

Bemerkenswert ist der relativ große Unterschied $\Delta\nu_Q/\nu_Q$, wenn das Molekül anstelle von Fluor Wasserstoff enthält. Dies ist wahrscheinlich auf den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Die Wirkung intermolekularer Kräfte auf den EFG am Ort des Fluorkerns läßt sich nur indirekt erschließen. Einen Anhaltspunkt geben die gemessenen Asymmetrieparameter. Während man für die freien Moleküle jeweils axialsymmetrische Feldgradienten erwartet, beobachtet man in BrF_3 und IF_5 an den äquatorialen Fluorpositionen nichtachsialsymmetrische EFGs. Dies deutet darauf hin, daß an diesen Stellen der Einfluß benachbarter Moleküle nicht vernachlässigt werden kann. Die Festkörperstrukturen der betreffenden Verbindungen können Hinweise auf die Symmetrie der Feldgradienten an den verschiedenen Positionen geben.

Für die hier untersuchten Interhalogenverbindungen sind nur die Strukturen von ClF_3 und BrF_3 exakt bestimmt [BurB 53, BurB 57]. In den Abbildungen 5.4 und 5.5 ist die Anordnung der Moleküle in der Einheitszelle skizziert. Beide Verbindungen besitzen orthorhombische Struktur, jedoch kristallisiert BrF_3 in parallel zur yz -Ebene liegenden Schichten, ClF_3 in parallel zur y -Achse verlaufenden Ketten.

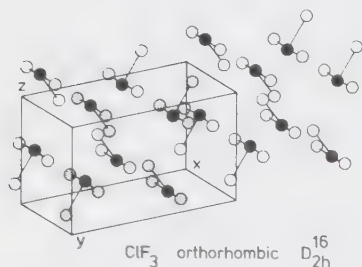


Abbildung 5.4:

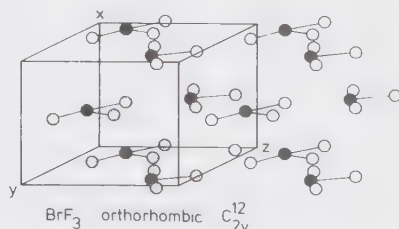
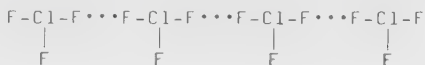


Abbildung 5.5:

Gitterstrukturen von ClF_3 und BrF_3 . Nur die schattierten Moleküle sind in der Einheitszelle enthalten.

Bei ClF liegt der kleinste intermolekulare Kontakt innerhalb der Ketten. Die Atome sind in der Folge



praktisch linear aufgereiht, woraus man für die axialen Positionen auf einen verschwindenden Asymmetrieparameter schließen darf. Das Spektrum von Chlortrifluorid zeigt an beiden Fluorpositionen axialsymmetrische Feldgradienten.

Etwas anders liegt der Fall im Schichtengitter von BrF_3 . In Abbildung 5.6 ist eine Projektion der Einheitszelle auf die yz-Ebene dargestellt. Der kleinste intermolekulare Kontakt ist gestrichelt verbunden. Man erkennt, daß die axiale Fluorbindung ($\text{Br}-\text{F}_\text{I}$) fast genau zum nächsten Nachbarn (F_II) weist, darf also auch hier $\eta=0$ erwarten, während umgekehrt die äquatoriale Fluorbindung ($\text{Br}-\text{F}_\text{II}$) mit dem intermolekularen Kontakt ($\text{F}_\text{I}-\text{F}_\text{II}$) einen Winkel $<180^\circ$ einschließt, sodaß der EFG am Ort von F_II von der Axialsymmetrie abweichen kann.

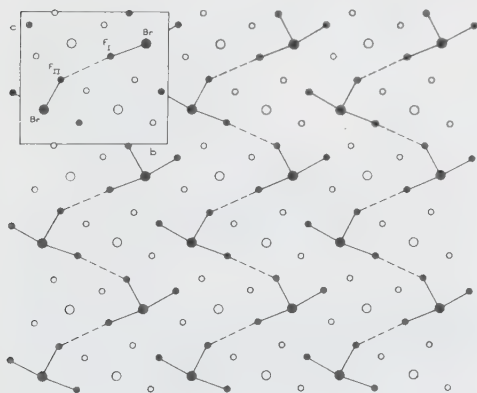


Abbildung 5.6:
Projektion des BrF_3 -
Gitters auf die
yz-Ebene. Die Einheits-
zelle ist in der
linken oberen Ecke ge-
zeichnet. Die offenen
Kreise bezeichnen Atom-
positionen, die um eine
halbe Gitterkonstante a
nach oben bzw. unten
versetzt liegen.

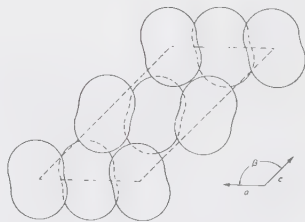
Diese Deutung ist mit den experimentellen Befunden $\eta(F_I) < 0.05$ und $\eta(F_{II}) = 0.22$ in Einklang. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Asymmetrieparameter und dem Bindungswinkel kann nur für gleich starke Bindungen zu den beiden Nachbaratomen angegeben werden [DasH 58].

Für Jodpentafluorid liegt nur eine grobe Bestimmung der Raumgruppe und der Elementarzellengröße vor [BurB 57]. Es kristallisiert monoklin mit der Raumgruppe C_s^4 oder C_{2h}^6 . Die Einheitszelle enthält wahrscheinlich 20 (!) Moleküle. Die Ermittlung der genauen Lage dieser Moleküle war den Autoren zu aufwendig. Somit kann man nur aus dem beobachteten Asymmetrieparameter von $\eta(F_I) = 0.11$ schließen, daß der kleinste intermolekulare Kontakt in festem IF_5 zwischen den äquatorialen Fluoratomen liegen sollte.

Aus der Gitterstruktur von festem Fluor lassen sich nur wenige Informationen über die Größe intermolekularer Kräfte gewinnen. Es existiert in zwei verschiedenen Phasen, von denen hier nur die monokline Tieftemperaturphase $\alpha-F_2$, die bis 45.5K stabil ist, interessiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 53.5K. Abbildung 5.7 zeigt die Anordnung der Moleküle in der xz-Ebene.

Abbildung 5.7:

Einheitszelle von $\alpha-F_2$ in Raumgruppe $C2/m$ nach [MeyB 68]. Der Winkel β beträgt 134.66° .



Aus den Röntgenstrukturdaten entnimmt man, daß das Verhältnis aus intramolekularen und intermolekularen Abständen besonders klein ist (s. Tab. 5.2). Ein weiteres Indiz dafür, daß die intermolekularen Kräfte den EFG in festem F_2 nicht beeinflussen, ist der beobachtete Asymmetrieparameter von $\eta=0$, den man auch für das freie Molekül erwartet.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß der Asymmetrieparameter eine empfindlichere Größe auf intermolekulare Kräfte ist als die Kopplungskonstante. In festem I_2 beobachtet man $\eta=0.175$, die Abweichung der Wechselwirkungsfrequenz vom Wert der Gasphase beträgt nur 6% (s. Tab. 5.2). In festem Br_2 ergibt sich $\eta=0.20$, dagegen ist der Unterschied der Kopplungskonstanten $<1\%$.

Als Maß für die Stärke intermolekularer Bindungen in Molekulkristallen nennt Bersohn den Quotienten aus Sublimationswärme E_S und Dissoziationsenergie E_D [Ber 62]. Er ist in Tabelle 5.2 zusammen mit anderen relevanten Größen für die Dihalogene F_2 , Cl_2 , Br_2 und I_2 angegeben.

Tabelle 5.2: Signifikante Größen zur Abschätzung der intermolekularen Kräfte in den festen Dihalogenen.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Quadrupolkopplung				
(gasf.-fest)/gasf.	?	$<1\%$	$<1\%$	6%
$\eta(\text{fest})$	0.00(3)	<0.03	0.20	0.175
E_S/E_D	?	0.11	0.19	0.41
$d(X-X)/d(X...X)_{\min}$	0.53	0.60	0.69	0.78
Ramanfrequenzen				
(gasf.-fest)/gasf.	0	2.7%	6.6%	13.6%
Aufspaltung (cm^{-1})	0	1	5	8

Weitere Argumente für vernachlässigbar kleine intermolekulare Kräfte in $\alpha-F_2$ liefert das Raman-Spektrum [NieG 73]:

(i) Die in Tabelle 5.2 angegebene Verschiebung der intramolekularen Grundfrequenz zwischen gasförmiger und fester Phase ist bei Fluor nicht nachweisbar.

(ii) Die intramolekularen Frequenzen zeigen bei Fluor keine Faktorgruppen-Aufspaltung.

(iii) Die Gitterfrequenzen von $\alpha\text{-F}_2$ sind extrem niedrig. Wenn die intermolekularen Kraftkonstanten in $\alpha\text{-F}_2$ vergleichbar mit denen der anderen Dihalogenide wären, würde man für Fluor höhere Gitterfrequenzen erwarten, weil es das kleinste Trägheitsmoment hat.

Daher kann die in Kapitel 7 für $T \rightarrow 0$ extrapolierte Kopplungskonstante von 124.5(1.5) MHz in sehr guter Näherung als die des freien Fluormoleküls angesehen werden.

6. Theoretische Betrachtungen zur Größe der Kopplungskonstanten

Der elektrische Feldgradient eq am Ort eines Atomkerns wird bestimmt durch die Ladungsverteilung in seiner Umgebung:

$$eq = \int \rho(r)(3\cos^2\vartheta - 1)/r^3 \, d\tau \quad (6.1)$$

Da die Ladungsverteilung $\rho(r)$ in realen Festkörpern nicht exakt bekannt ist, beschränkt man sich in den meisten Fällen darauf, die experimentelle Kopplungskonstante mit der einer Referenzverbindung zu vergleichen. Townes und Dailey haben gezeigt, daß man die so gewonnene "reduzierte" Kopplungskonstante mit Eigenschaften der chemischen Bindung in Zusammenhang bringen kann [TowD 49, DaiI 55].

Diese Methode wird in Kapitel 6.2 auf die zweiatomigen Interhalogene angewendet und diskutiert.

Bei einfachen Molekülen besteht die Möglichkeit, den elektrischen Feldgradienten durch eine selbstkonsistente Methode aus den Elektronenwellenfunktionen des Moleküls zu berechnen. Solche Rechnungen wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Autoren durchgeführt [MisD 82, GroL 81], wobei nur Mishra et al. den EFG am Fluorkernort berechnet haben. Im Folgenden werden diese Vorhersagen mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit verglichen.

6.1 Berechnung der EFGs in ClF und F₂

Zur Berechnung des Feldgradienten an den Kernorten eines Moleküls schreibt man den molekularen EFG zunächst als Summe aus einem elektronischen Anteil eq_{el} und einem nuklearen Anteil eq_{nuc} :

$$eq_{mol} = eq_{el} + eq_{nuc} \quad (6.2)$$

Den Beitrag der Atomkerne eq_{nuc} bestimmt man aus der bekannten Geometrie des Moleküls. Der elektronische Beitrag ist

gegeben durch den Erwartungswert des EFG-Operators, summiert über alle Elektronen des Moleküls:

$$eq_{el} = \sum_i \int \psi_i \frac{(3\cos^2\theta - 1)}{r^3} \psi_i^* d\tau \quad (6.3)$$

Die Molekülwellenfunktion ψ_i des Elektrons i wird im allgemeinen aus einer Linearkombination von Atomwellenfunktionen erhalten. Für die hier interessierenden Radialteile der Atomwellenfunktionen werden in der Literatur die verschiedensten Ansätze gemacht. Mishra et al. verwendeten für ihre Rechnungen an den Molekülen ClF und F₂ gaußförmige Atomorbitale und eine selbstkonsistente Hückel-Methode [MisD 82].

Ziel ihrer Arbeit war es, mit Hilfe der von Sugimoto gemessenen Kopplungskonstante in ClF, einen genaueren Wert des ¹⁹F*-Quadrupolmoments zu bestimmen. Die Ergebnisse ihrer Rechnungen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Für die Genauigkeit ihrer Rechnungen geben sie ±5% an.

Tabelle 6.1: Vergleich zwischen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Werten von EFG und Kopplungskonstante in ClF und F₂.

	ClF		F
Kernort	³⁵ Cl	¹⁹ F	¹⁹ F
eq ^{theo} (10 ¹⁶ V/cm ²)	781	476	676
ν_Q^{theo} (MHz)	149	82.7(4.0) ^a	117.8
ν_Q^{exp} (MHz)	146 ^b	82.7(4.0) ^a	124.5(1.5) ^c
		85.9(2) ^c	

a T=77K [SugM 64]

b [G11R 49]

c diese Arbeit, Werte für T→0 extrapoliert

Mit der von Sugimoto gemessenen Kopplungskonstante von 82.7 MHz ($T=77K$) in ClF, erhalten die Autoren ein Quadrupolmoment des $5/2^+$ -Zustands in ^{19}F von 72(4) mb. Dies ist um etwa 35% kleiner als der frühere, nach Townes und Dailey abgeschätzte Wert.

Damit ergibt sich ein theoretischer Wert von 117.8 MHz für die Kopplungskonstante des F_2 -Moleküls, der im Rahmen des Fehlers von 5% noch verträglich mit dem experimentellen Wert von 124.5(1.5) MHz ist.

Eine bessere Vorhersage erhält man durch Verwendung der in dieser Arbeit ermittelten Kopplungskonstante des ClF-Moleküls: das Quadrupolmoment erhöht sich um etwa 4% auf 75(4) mb, die theoretische Kopplungskonstante für F_2 entsprechend auf 122.6 MHz.

Damit sind die Rechnungen von Mishra et al. in guter Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen für ClF und F_2 .

6.2 Interpretation der reduzierten Kopplungskonstanten

Ausgehend vom elektrischen Feldgradienten im Atom (der z.B. durch die Atomstrahl-Resonanzspektroskopie bestimmt werden kann) haben Townes und Dailey gezeigt, daß der EFG am Kernort hauptsächlich von den niedrigsten besetzten p-Orbitalen außerhalb abgeschlossener Schalen verursacht wird [TowD 49]. Dafür geben sie folgende Begründungen an:

- kugelsymmetrische Ladungsverteilungen tragen nicht zum Feldgradienten bei. Dazu gehören innere, abgeschlossene Schalen und s-Orbitale außerhalb abgeschlossener Schalen.
- Die Beiträge von Elektronen mit $l > 1$ außerhalb abgeschlossener Schalen nehmen mit wachsendem n und l rasch ab.

Setzt man den EFG eines Moleküls als proportional zu dem des Atoms an,

$$eq_{mol} = f \cdot eq_{at}, \quad (6.4)$$

so kann man den Proportionalitätsfaktor f mit Eigenschaften der chemischen Bindung verknüpfen [DasH 58]

$$f = 1 \pm i - s^2 + d^2 - \pi \quad (6.5)$$

wobei i den Ionencharakter und s , d die prozentuale s - bzw. d -Hybridisierung der Bindung angibt. π steht für einen möglichen Doppelbindungsanteil. Das Vorzeichen der Ionizität i hängt davon ab ob man das elektropositive oder das elektronegative Atom des Moleküls betrachtet.

Kombiniert man Gl. (6.4) und (6.5) durch Einführung der reduzierten Kopplungskonstante ρ ,

$$\rho = eq_{mol}/eq_{at} = 1 \pm i - s^2 + d^2 - \pi \quad (6.6)$$

so erkennt man, daß eine experimentelle Größe von vier verschiedenen Parametern abhängt. Dennoch lassen sich aus den reduzierten Kopplungskonstanten zumindest qualitative Aussagen über die Beiträge der einzelnen Parameter ableiten. Abbildung 6.1 zeigt die reduzierten Kopplungskonstanten ρ der Dihalogenmoleküle, wie man sie aus der Normierung der in Tabelle 6.2 angegebenen Werte auf die Kopplungskonstanten der homonuklearen Moleküle F_2 , Cl_2 , Br_2 und I_2 erhält. Man erkennt, daß die so erhaltenen Werte überwiegend von der Ionizität i der Bindung beeinflusst werden: Für die elektropositiven Partner des Moleküls wird $\rho > 1$, für die elektronegativen ergibt sich $\rho < 1$. Um den Einfluß der Parameter s^2 , d^2 und π abzuschätzen ist es sinnvoll, zunächst die Ionizität i quantitativ zu erfassen. Sie ist mit der Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner verknüpft, wobei in der Literatur unterschiedliche Ansätze verwendet werden.

Tabelle 6.2: Betrag der Kopplungskonstanten in den Dihalogenen in MHz. Außer für ^{19}F beziehen sich alle Werte auf die Gasphase.

Partneratom		F	Cl	Br	I
Sondenkern	^{19}F	124.5 ^a	85.9 ^a	71.0 ^a	53.2 ^a
Sondenkern	^{35}Cl	146 ^b	109.74 ^c	103.6 ^d	82.5 ^e
Sondenkern	^{79}Br	1089 ^f	876.8 ^d	769.8 ^g	722 ^h
Sondenkern	^{127}I	3438 ⁱ	2930 ^e	2731 ^h	2292.7 ^k

^a d. Arbeit, ^b[GilR 49], ^c[Jack 51], ^d[Smit 50], ^e[TowM 48],
^f[SmiW 50], ^g[KinJ 54], ^h[Jas 60], ⁱ[HelH 74], ^k[Jack 54]

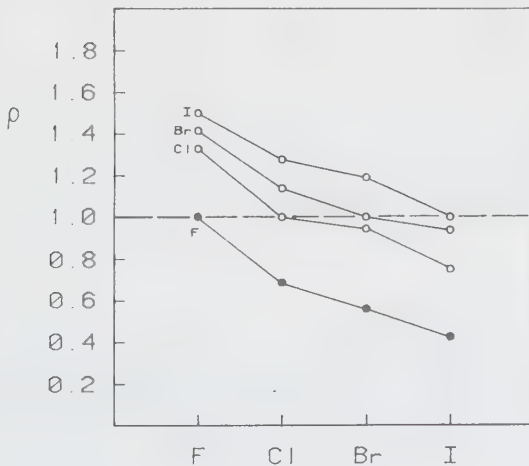


Abbildung 6.1: Mit Werten aus Tabelle 6.2 berechnete reduzierte Kopplungskonstanten ρ für alle Dihalogenmoleküle (Parameter ist der Sondenkern)

Nach Pauling gilt für die Ionizität einer Bindung [Pau 45]

$$i_P = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right] \quad (6.7)$$

Gordy schlägt für zweiatomige Moleküle die Beziehung

$$i_G = \frac{1}{2}(\chi_A - \chi_B) \quad (6.8)$$

vor [Gor 55]. Eine weitere Möglichkeit, nämlich i mit den gemessenen Dipolmomenten zu verknüpfen, soll hier außer Acht gelassen werden.

Ebenso zahlreich sind die Versuche, die Größe "Elektronegativität" (EN), d.h. die Stärke mit der ein Atom ein Elektron anzieht, quantitativ zu erfassen. Pauling berechnet die EN-Differenz zweier Atome aus der Differenz der Bindungsenergie E_{AB} und dem geometrischen Mittel der Dissoziationsenergien D_{AA} und D_{BB} [Pau 45]:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0.208 \cdot (E_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}})^{1/2} \quad (6.9)$$

Der Faktor 0.208 ist so gewählt, daß die Energien in eV eingesetzt werden müssen. Mulliken gibt für die EN das arithmetische Mittel aus Ionisationsenergie E_I und Elektronenaffinität E_A an [Mul 34]:

$$\chi_M = \frac{1}{2}(E_I + E_A) \quad (6.10)$$

Allred und Rochow verknüpfen die Elektronegativität mit der Kraft, die ein Atomrumpf auf ein umlaufendes Elektron ausübt [Allr 58]:

$$\chi_{AR} = 0.359 \cdot (Z^*/r^2) + 0.744 \quad (6.11)$$

wobei Z^* die effektive Atomladung und r der kovalente Atomradius ist. In Tabelle 6.3 sind die verschiedenen Elektronegativitäten für die Halogene zusammengestellt. Die Mulliken-EN wurden nach

der Beziehung $X_P = 0.336(X_M - 0.615)$ an die Paulingsche Skala angepasst [Hin 68].

Tabelle 6.3: Elektronegativität der Halogene nach verschiedenen Autoren.

	F	Cl	Br	I
X_P	3.98	3.16	2.96	2.66
X_M	3.91	3.00	2.76	2.56
X_{AR}	4.10	2.83	2.74	2.21

Vernachlässigt man in Gl. (6.6) zunächst Hybridisierungen und Doppelbindungen, so erhält man mit den Formeln (6.7) und (6.8) sowie Tabelle 6.3 sechs verschiedene Abschätzungen für den Faktor f . In den Abbildungen 6.2 a bis d sind die reduzierten Kopplungskonstanten ρ mit verschiedenen Faktoren $f = 1 \pm i$ verglichen. Für fast alle Verbindungen zeigt sich, daß die nach Pauling (Gl. 6.7) gewonnenen Werte die Ionizität der Bindung unterschätzen, und die nach Gordy (Gl 6.8) sie in gleichem Maße überschätzen, woran auch die Wahl der EN nach Pauling bzw. Mulliken nur wenig ändert. Etwas bessere Voraussagen für ρ erhält man mit den EN nach Allred & Rochow und der Ionizität nach Pauling, während man mit X_{AR} und i_G indiskutable Voraussagen für ρ ableitet. Letztere sind in den Abbildungen 6.2 nicht eingetragen.

Solange die experimentellen Werte innerhalb der eingezeichneten Balken liegen, die die Grenzwerte der nach den verschiedenen Formeln abgeleiteten Faktoren f darstellen, lassen sich keine näheren Angaben über s- bzw. d-Hybridisierungen machen, außer daß sie entweder verschwindend klein sind, oder etwa gleich groß. Ein Einfluß von Doppelbindungen kann in den Interhalogenmolekülen ausgeschlossen werden.

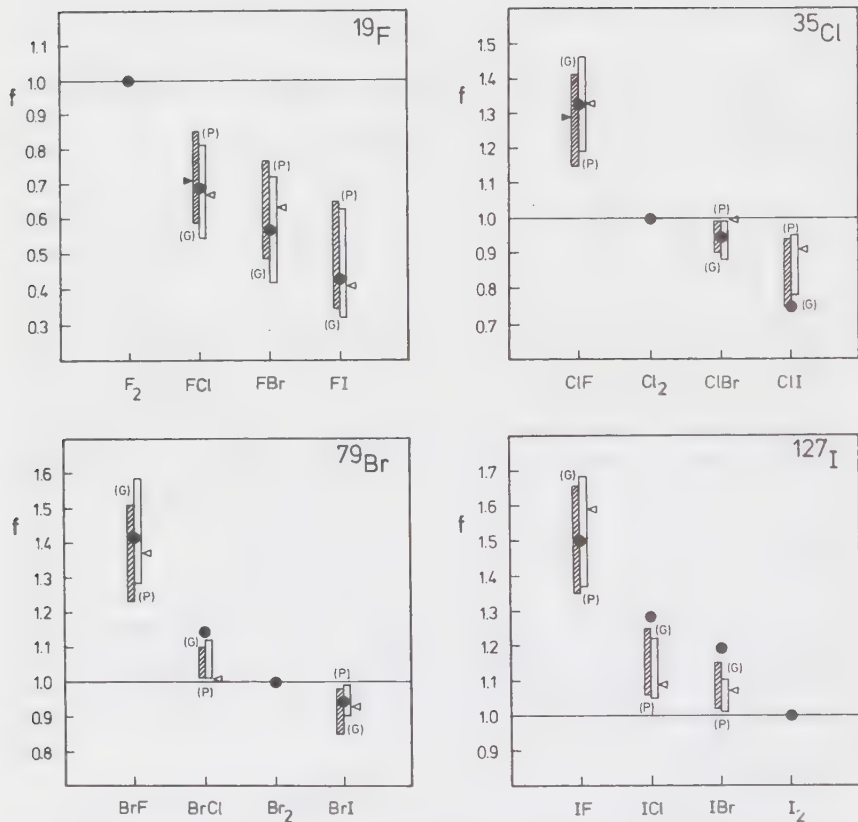


Abbildung 6.2 a-d: Vergleich zwischen reduzierter Kopplungskonstante ρ und der Ionizität der Bindung für die Sondenerne ^{19}F , ^{35}Cl , ^{79}Br und ^{127}I in den Dihalogenen.

● experimentelle Kopplungskonstanten ρ aus Abb. 6.1

□ (1 ± 1); i berechnet nach Pauling (P) bzw. Gordy (G) mit EN nach Mulliken

▨ (1 ± 1); i berechnet nach Pauling (P) bzw. Gordy (G) mit EN nach Pauling

◁ (1 ± 1); i berechnet nach Pauling mit EN nach Allred & Rochow

▶ (1 ± 1); i für ClF nach [MisD 82]

Die für die Moleküle BrCl und ICl beobachtete Abweichung der reduzierten Kopplungskonstanten von den nur durch den Einfluß der EN-Differenzen vorhersagbaren Werten wurde bereits 1962 von Whitehead erkannt, und als Einfluß der d-Hybridisierung interpretiert [Whi 62]. Bei IBr führt ebenfalls d-Hybridisierung am Jod zu einer erhöhten Kopplungskonstanten. Die Daten von ICl zeigen weiterhin, daß am Chloratom der Einfluß der s-Hybridisierung den der d-Hybridisierung überwiegen muß.

Das Modell von Townes und Dailey ist in der Lage, den Trend in den Daten der zweiatomigen Interhalogenmoleküle qualitativ richtig vorherzusagen und erlaubt auch eine Abschätzung, ob Hybridorbitale an der Bindung beteiligt sind. Eine quantitative Analyse würde das Modell jedoch überstrapazieren.

Für das Molekül ClF wurde die Ionizität der Bindung auch von Mishra et al. aus den berechneten Molekülwellenfunktionen zu $i=0.29$ bestimmt [MisD 82]. Dieser Wert ist in den Abbildungen 6.2 a und b als schwarzer Pfeil eingetragen und erweist sich als sehr gute Vorhersage für die experimentelle Kopplungskonstante.

7. Die Temperaturabhängigkeit des EFG in Molekulkristallen

Die Temperaturabhängigkeit einer Quadrupol-Kopplungskonstante wurde erstmals von Dehmelt und Krüger am Dichloräthylen mit der NQR-Methode gemessen [DehK 50] und von Bayer durch Torsionsschwingungen der Moleküle im Kristallgitter erklärt [Bay 51]. Kushida, Benedek und Bloembergen erweiterten die Theorie von Bayer später auch auf Ionenkristalle und zeigten, daß in diesem Fall die Expansion des Kristalls explizit in die Temperaturabhängigkeit des Feldgradienten eingeht [KusB 56]. In Molekulkristallen ist der EFG hauptsächlich eine Eigenschaft der chemischen (kovalenten) Bindung im Molekül und daher in 0. Näherung unabhängig vom Volumen. Die Bayer-Theorie sollte also hinreichend sein, den Temperaturgang der Kopplungskonstante in den Interhalogenen zu erklären.

Bayer betrachtet die Moleküle im Gitterverband als quantenmechanische, harmonische Oszillatoren, die Torsionsschwingungen ausführen, deren Amplitude temperaturabhängig ist. Da die Torsionsfrequenzen ν_T wesentlich größer als die Quadrupolfrequenzen sind, erfolgen die Quadrupolübergänge in einem über die Torsionsschwingungen gemittelten Feldgradienten. Dies erklärt bereits qualitativ die beobachtete Abnahme der Kopplungskonstante mit steigender Temperatur: je höher die Temperatur, desto größer die Torsionsamplitude und desto kleiner der gemittelte EFG.

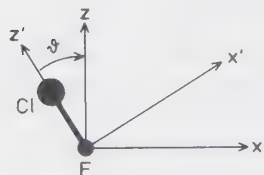


Abbildung 7.1:

Zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit des EFG durch Torsionsschwingungen von Molekülen

Zur Ableitung der Temperaturabhängigkeit $\nu_Q(T)$ ist als Beispiel das ClF-Molekül in Abb. 7.1 dargestellt. Der Feldgradient am Fluorkernort ist im System S' auf Hauptachse und es gilt

$$eq_{x',x'} = eq_{y',y'} = -(1/2)eq_{z',z'} \quad (7.1)$$

Schwingt das Molekül um die y-Achse, so erhält man den EFG-Tensor durch eine Koordinatentransformation $S' \rightarrow S$. Aus dem Hamiltonoperator (2.12) findet man mit den Tensorkomponenten im System S für die Kopplungskonstante

$$v_Q(T) = v_Q(1 - \frac{3}{2}\overline{\vartheta^2}). \quad (7.2)$$

Das mittlere Auslenkungsquadrat $\overline{\vartheta^2}$ läßt sich durch die Energie E_T der Drehschwingungen ausdrücken:

$$\overline{\vartheta^2} = E_T / 4\pi^2 \Theta_y v_y^2 \quad (7.3)$$

wobei v_y die Torsionsfrequenz und Θ_y das Trägheitsmoment bezüglich der y-Achse ist. Für harmonische Schwingungen gilt $E_T = (v + (1/2))h\nu_T$. Da jedoch die Lebensdauern der Torsionsschwingungen klein gegen die reziproken Kopplungskonstanten sind, erhält man keine diskreten Quadrupolfrequenzen für die verschiedenen Schwingungszustände. Stattdessen muß ϑ^2 über alle Zustände gemittelt werden. Dies führt (7.3) über in

$$\overline{\vartheta^2} = (h/4\pi^2 \Theta_y v_y) \left\{ \frac{1}{2} + [\exp(h\nu_y/kT) - 1]^{-1} \right\} \quad (7.4)$$

und Einsetzen in (7.2) liefert

$$v_Q(T) = v_Q(0) \left\{ 1 - \frac{3h}{8\pi^2 \Theta_y v_y} \cdot \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(h\nu_y/kT) - 1} \right] \right\} \quad (7.5)$$

Die Berücksichtigung von Torsionen um eine zweite Achse (etwa x) führt zu einem identischen Beitrag wie (7.5) mit entsprechenden Größen Θ_x und v_x . Der Term mit dem Koeffizienten 1/2 repräsentiert die Nullpunktsschwingungen

$$v_0 = v_Q(0) [1 - (3h/16\pi^2 \Theta_y v_y)], \quad (7.6)$$

die man in guter Näherung gleich $v_Q(0)$ setzen kann. Sei $\theta_x = \theta_y = \theta_T$ und $v_x = v_y = v_T$, so erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten die allgemeine Form

$$v_Q(T) = P(1) - P(2)/[\exp(P(3)/T) - 1] \quad (7.7)$$

Gleichung (7.7) wurde den Daten in einer least-squares Fitprozedur angepaßt, wobei den Parametern folgende physikalische Bedeutung zukommt:

$$P(1) = v_Q(0) \quad (7.8)$$

$$P(2) = 3\hbar v_Q(0)/8\pi^2 \theta_T v_T \quad (7.9)$$

$$P(3) = \hbar v_T/k \quad (7.10)$$

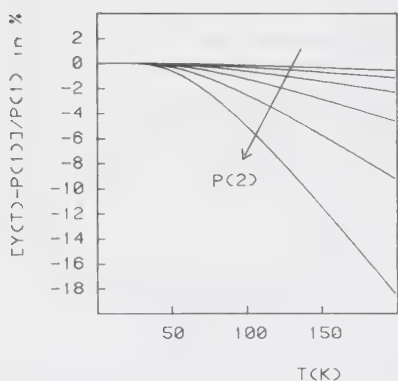


Abbildung 7.1:
Einfluß des Fitparameters P(2)
auf die relative Änderung von
 v_Q . P(2) durchläuft die Werte
1,2,4,8,16,32; P(3)=200 fest.

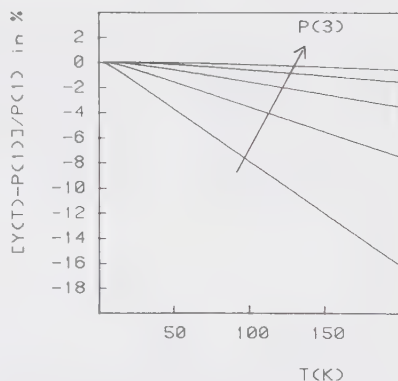


Abbildung 7.2:
Einfluß des Fitparameters P(3)
auf die relative Änderung von
 v_Q . P(3) durchläuft die Werte
200,100,50,25,12; P(2)=1 fest.

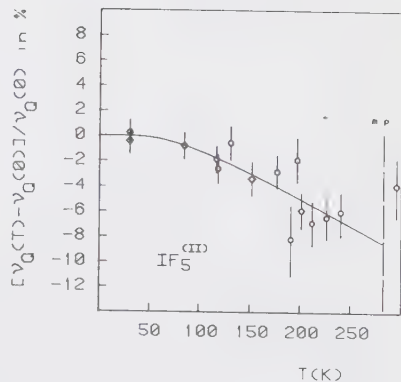
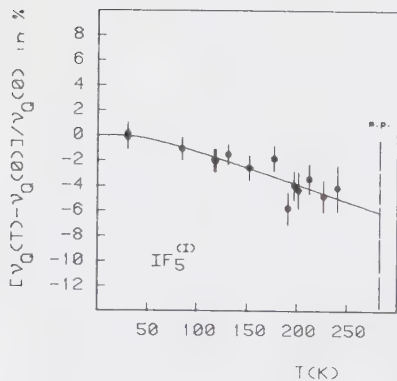
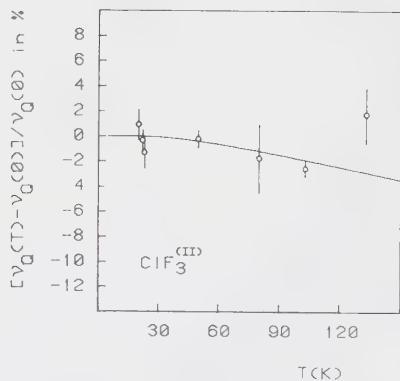
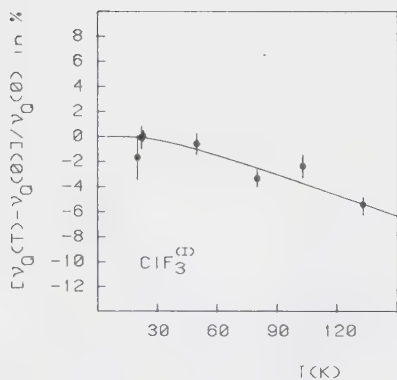
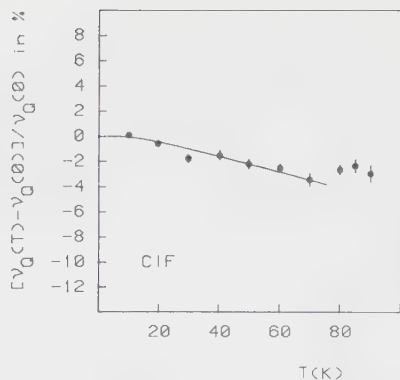
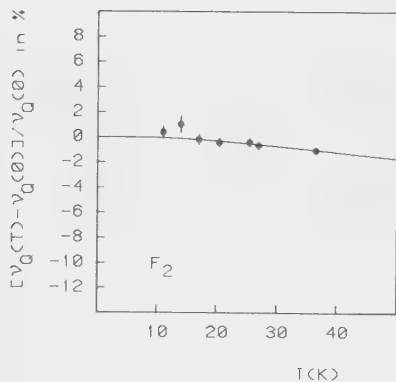
Die Wirkung der Parameter P(2) und P(3) auf die Form der Temperaturabhängigkeit ist in den Abbildungen 7.1 und 7.2 veranschaulicht. Aus den gefitteten Parametern kann man die Kopplungskonstante für $T \rightarrow 0$, eine effektive Torsionsfrequenz und ein effektives Trägheitsmoment der Schwingung ableiten. Diese Größen sind in Tabelle 7.1 für die Verbindungen F_2 , ClF , ClF_3 und IF_5 zusammengestellt.

Tabelle 7.1: Aus der Temperaturabhängigkeit der Feldgradienten abgeleitete, charakteristische Größen für die in dieser Arbeit untersuchten Halogenverbindungen.

	$\nu_Q(0)$ (MHz)	$\nu_I^{eff} (cm^{-1})$	$\theta_I^{eff} (10^{-38} g cm^2)$
F_2	124.5(1.5)	31(10)	1.14(45)
ClF	85.9(2)	25(7)	1.44(82)
ClF_3 (I)	85.4(2)	62(14)	0.26(6)
ClF_3 (II)	55.2(2)	88(14)	0.21(5)
IF_5 (I)	37.7(4)	93(20)	0.24(6)
IF_5 (II)	53.2(2)	158(21)	0.05(1)

In den Abbildungen 7.4 a bis f ist die relative Änderung der Kopplungskonstante bezogen auf $\nu_Q(0)$ als Funktion der Temperatur zusammen mit dem Fit nach Gl. (7.7) dargestellt. Den Daten kann man entnehmen, daß die relative Änderung in allen Fällen nur wenige Prozent beträgt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit dieser Methode, die man mit bestenfalls $\pm 1\%$ ansetzen muß, ist es daher nicht möglich, die Gültigkeit der Bayer-Theorie quantitativ zu bestätigen oder zu verwerfen. Immerhin liegen die aus den Fitparametern berechneten Torsionsfrequenzen in der Größenordnung der aus Raman-Messungen bekannten Daten [BegF 65, AleB 71, NieG 73]. Ebenso liefert eine einfache Berechnung der Trägheitsmomente für die Moleküle F_2 und ClF die mit dem Experiment hervorragend übereinstimmenden Werte

$$\theta_{F_2} = 1.10 \cdot 10^{-38} g cm^2 \quad \text{und} \quad \theta_{ClF} = 1.56 \cdot 10^{-38} g cm^2.$$



Abbildungen 7.3 a - f: Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten in F_2 , ClF , ClF_3 und IF_5 mit eingezeichnetem Fit nach Gleichung (7.7).

Für die komplizierteren Moleküle ist nur für ClF_3 eine Bestimmung der Trägheitsmomente in der Literatur zu finden [Smi 53]. Smith leitet aus dem Mikrowellen-Spektrum von ClF_3 die Werte $\Theta_A=0.60$, $\Theta_B=1.82$ und $\Theta_C=2.43$ (jeweils in 10^{-38} g cm^2) bezüglich der drei Hauptträgheitsachsen ab. Die hier gefundenen Werte sind erwartungsgemäß kleiner, da Torsionsschwingungen um mehrere Achsen mit unterschiedlichen Frequenzen nicht berücksichtigt wurden.

Bei höheren Temperaturen treten in manchen Fällen Abweichungen vom nach Bayer zu erwartenden Temperaturverlauf der Kopplungskonstanten auf. Ein solches Verhalten wurde auch von anderen Autoren an anderen Molekulkristallen gefunden [GutM 60]. Gutowsky et al. schreiben diese Abweichungen der Abschwächung von Torsionsfrequenzen bei diesen Temperaturen zu.

8. Interpretation der Amplituden A_{22}

Die Amplitude A_{22} , mit der eine bestimmte Frequenz $\nu_Q = e q Q / h$ auftritt, ist ein Maß dafür, welcher Bruchteil B aller angeregten Fluorkerne dem Feldgradienten eq ausgesetzt ist. Ihr Maximalwert hängt primär ab von der Anregungsenergie E_p der Protonen und bei dünnen Targets auch von dessen Dicke d . Für dicke Targets (d.h. Targets in denen die anregenden Protonen vollständig abgebremst werden) gilt der in Kapitel 2.1 abgeleitete Wert

$$A_{22}^{\max} = 0.15(2) \hat{=} B \hat{=} 100\% \quad (E_p = 5 \text{ MeV})$$

Nicht alle Sondenatome müssen nach ihrer Abbremsung einem scharf definierten Feldgradienten ausgesetzt sein, der im durch die Meßmethode begrenzten Beobachtungsfenster ($\approx 3 \dots 300$ MHz) liegt. Im Gegensatz zur Winkelkorrelation besteht bei der Beobachtung der Winkelverteilung nicht die Möglichkeit, den Anteil dieser Sondenatome aus dem Zeitspektrum direkt abzulesen. Man kann nur durch den Vergleich der experimentellen Amplitude mit der theoretisch maximal Erreichbaren auf den Bruchteil B schließen.

Bei kovalent gebundenen Kristallen kann man der zur Frequenz $\nu_Q^{(i)}$ gehörigen Amplitude $A_{22}^{(i)}$ den Bruchteil B_i der Sondenkerne entnehmen, die einen bestimmten Molekülplatz i substituieren. Das Analoge gilt für einen Gitterplatz in Ionenkristallen.

Bei der Durchsicht der in den letzten Jahren gesammelten Daten fällt auf, daß die Amplituden von Verbindung zu Verbindung verschieden sind. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigte sich außerdem eine unerwartete Abhängigkeit der Amplituden von der Temperatur. Beide Beobachtungen werden im folgenden ausführlicher vorgestellt.

8.1 Die Abhängigkeit der Amplitude vom Targetmaterial

In Ionenkristallen beobachtet man Amplituden, die im Rahmen der Meßfehler der Maximalamplitude entsprechen. In den Selten-Erd-Trifluoriden liegt sie z.B. bei $A_{22} \approx 13\%$, d.h. 90% aller Sondenatome substituieren reguläre Gitterplätze. Auch bei anderen überwiegend ionischen Verbindungen liegt A_{22} in dieser Größenordnung.

In hauptsächlich kovalenten Verbindungen dagegen und vor allem in Molekulkristallen zeigen die Zeitspektren mehr oder weniger ausgeprägte Frequenzverteilungen und die Amplitude der molekularen Feldgradienten ist deutlich kleiner als 15%.

Es liegt nahe, einen Zusammenhang zwischen Amplitude und Ionizität der Verbindung zu vermuten. In Abbildung 8.1 ist eine Auswahl von Daten als Funktion der nach Pauling berechneten Ionizität (Gl. 6.7) aufgetragen. Für die Elektronegativität der Bindungspartner wurden die Werte von Allred und Rochow verwendet [Allr 58]. Von einigen Ausnahmen abgesehen (SnF_4 , IF_5), kann man durchaus von einer Korrelation zwischen A_{22} und der Ionizität i sprechen. Für überwiegend kovalente Verbindungen ($i < 50\%$) findet man $B < 50\%$, für ionische Verbindungen ($i > 70\%$) ist B immer $> 70\%$. Dennoch kann diesem empirischen Befund kein analytischer Zusammenhang zugrunde liegen, da A_{22} noch von weiteren Parametern abhängig ist.

Wahrscheinlich wird die Modulationsamplitude (zumindest bei Molekulkristallen) auch von der Struktur des Festkörpers beeinflusst. Während Ionengitter häufig in dichtester Packung kristallisieren, sind bei Molekulkristallen die intermolekularen Bindungslängen meistens deutlich größer als die intramolekularen (siehe Tab. 5.2). Dies hat zur Folge, daß in van-der-Waals-Kristallen zwischenmolekulare Plätze leichter zu besetzen sind als Zwischengitterplätze in Ionenkristallen, und deshalb der Bruchteil der molekularen Frequenzen in der Regel deutlich kleiner als 100% ist.

Schließlich haben auch die in Kapitel 5.1 angesprochenen Einfangmechanismen, denen der Sondenkern unterliegt, eine Auswirkung auf die Amplituden der molekularen Kopplungskonstanten in van-der-Waals-Kristallen.

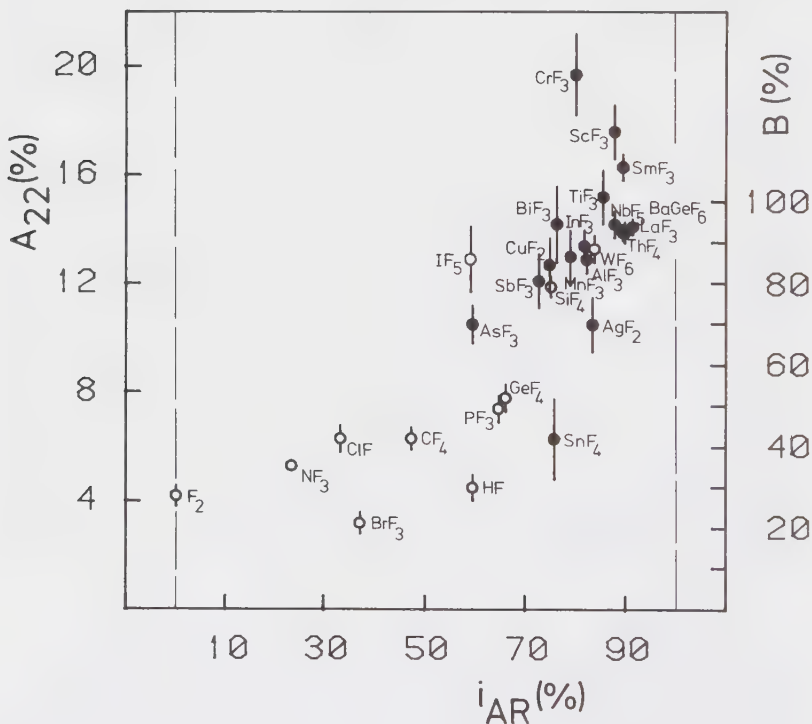


Abbildung 8.1:

Amplituden A_{22} für verschiedene Verbindungen als Funktion der Ionizität. Die leeren Kreise bezeichnen bei Raumtemperatur gasförmige Verbindungen. Die Meßtemperatur betrug in diesen Fällen etwa 10K. Die vollen Kreise beziehen sich auf bei Raumtemperatur gemessene, feste Verbindungen.

8.2 Die Abhängigkeit der Amplituden von der Temperatur

$A_{22}(T)$ ist bereits in Kapitel 4 für die einzelnen Verbindungen kommentarlos vorgestellt worden. Zur vergleichenden Diskussion sind in den Abbildungen 8.2 und 8.3 die Temperaturabhängigkeiten, normiert auf den jeweiligen Schmelzpunkt T_M bei Normalbedingungen, zusammengestellt.

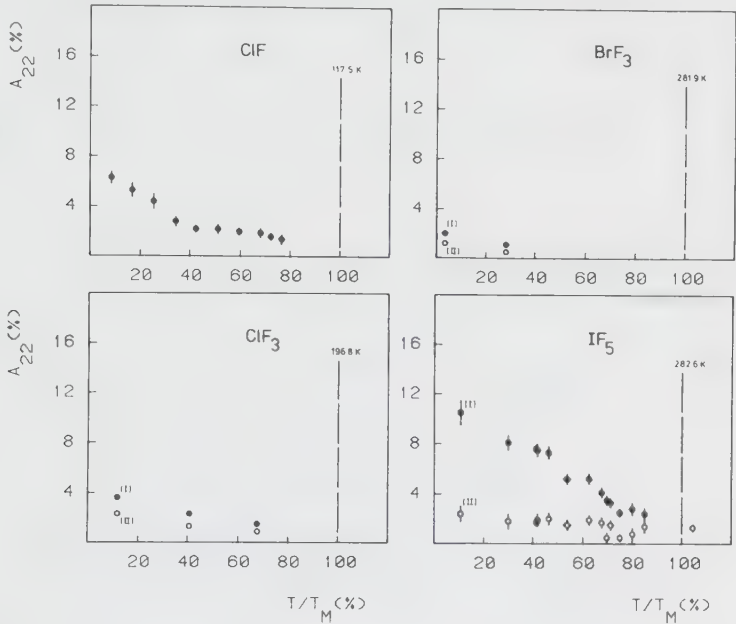


Abbildung 8.2:

Temperaturverlauf der Amplituden für ClF , BrF_3 , ClF_3 und IF_5 über einer normierten Temperaturskala.

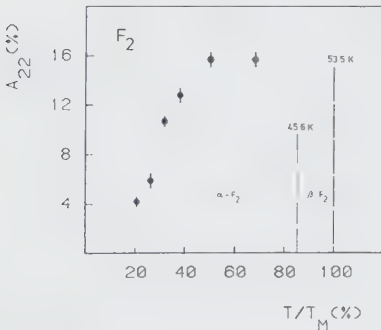


Abbildung 8.3:

Temperaturabhängigkeit der Amplitude in F_2 normiert auf den Schmelzpunkt.

Den Abbildungen entnimmt man folgende Sachverhalte:

- (i) Für $T \rightarrow 0$ beobachtet man sehr verschiedene Amplituden $A_{22}(0)$ zwischen etwa 3% (BrF_3) und fast 13% (IF_5).
- (ii) In ClF , ClF_3 , (BrF_3) und IF_5 nimmt die Amplitude in 0. Näherung linear bis zum Schmelzpunkt T_M hin ab.
- (iii) In F_2 dagegen wächst A_{22} mit steigender Temperatur an und erreicht bei $T/T_M \approx 50\%$ einen Sättigungswert von $A_{22} \approx 18\%$.

Die Beobachtung (i) wurde bereits in Kapitel 8.1 näher erörtert. Um Interpretationsvorschläge für die Beobachtungen (ii) und (iii) zu finden, ist es hilfreich, die die Amplitude beeinflussenden Größen und Effekte kurz zu betrachten:

- a) Verantwortlich für die maximal beobachtbare Amplitude ist das Kernalignment B_λ (Gl. 2.5). Dies ist ein Maß für den bei der Kernreaktion auftretenden Drehimpulsübertrag zwischen Protonen und angeregten Sondenkernen. Das Kernalignment sollte temperaturunabhängig sein. Für hohe Temperaturen ist dies auch experimentell belegt durch Messungen der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung von ^{19}F in CaF_2 . Man findet $A_{22} = \text{const.} = 13.6(2)\%$ für Temperaturen bis zu $\approx 1000\text{K}$ (Abbildung 8.4).

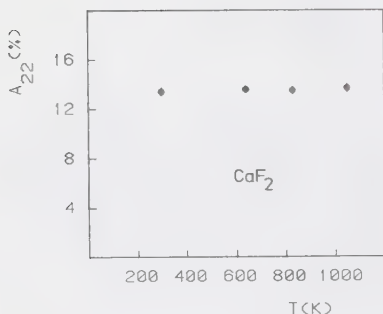


Abbildung 8.4:

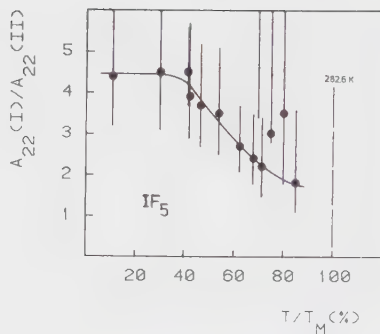
Zur Temperaturabhängigkeit des Kernalignments von $^{19}\text{F}^*$.
Daten aus [Reu 79].

- b) Spin-Gitter-Relaxationen können den zeitlichen Verlauf der Amplitude beeinflussen. Bayer schätzt für die Spin-Gitter-Relaxationszeit in Dichloräthylen die Größenordnung $0.1\text{s} < t_1 < 0.001\text{s}$ ab [Bay 51]. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß die Amplitude der Interhalogenverbindungen bei allen Temperaturen im Beobachtungszeitraum ($< 800\text{ns}$) nahezu konstant bleibt, bzw. daß sich die Halbwertsbreite der Fourierfrequenzen nicht wesentlich ändert. Eine Ausnahme bildet das Spektrum von IF_5 bei 295K . Da sich die Verbindung bei dieser Temperatur bereits in der flüssigen Phase befindet, darf man auch wesentlich kürzere Relaxationszeiten erwarten.
- c) Eine mit den Daten verträgliche Interpretation liegt in der Annahme, daß der Ersetzungsstoß der angeregten Sondenatome am Ende ihrer Bahn temperaturabhängig ist. In diesem Zusammenhang sollten die in Kapitel 5.1 postulierten Einfangsprozesse eine entscheidende Rolle spielen.

Das bei festem Fluor beobachtete Ansteigen der Amplitude (Abb. 8.3) kann man als chemische Anlagerung von freien Fluoratomen (die durch den Protonenbeschuß und vor allem durch die ^{19}F -Rückstoßkerne laufend erzeugt werden) an Sondenatome, die keinen Ersetzungsstoß ausführten deuten. Die Ausbeute dieser chemischen Reaktion nimmt mit steigender Temperatur zu, weil die freien Fluoratomte bei "höherer" Temperatur beweglicher werden.

Die Amplituden der beiden EFGs in IF_5 erlauben eine Aussage über die Besetzungswahrscheinlichkeiten der beiden nichtäquivalenten Fluorplätze. In Abbildung 8.5 ist der Quotient aus beiden Amplituden als Funktion der Temperatur aufgetragen. Bis Temperaturen um 40K beträgt das Amplitudenverhältnis etwa 4:1, wie es aufgrund der Molekülstruktur zu erwarten ist. Bei Temperaturen oberhalb 40K gelangen immer weniger Sondenatome auf die äquatorialen Fluorplätze.

Abbildung 8.5: Quotient der beiden Amplituden in IF_5 als Funktion der Temperatur.



Dieses Verhalten ist sicher spezifisch für die betrachtete chemische Verbindung IF_5 . Obwohl sich für alle hier untersuchten Verbindungen ein qualitativ identisches Verhalten der Amplitude zeigt, ist der verursachende Mechanismus noch weitgehend unverständlich.

9. Schlußbemerkung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, daß die TDPAD-Methode auch auf Molekulkristalle anwendbar ist, wenn auch mit unterschiedlichem Erfolg.

Sowohl Berechnungen des EFG durch Molekülwellenfunktionen, als auch semiquantitative Abschätzungen nach dem Townes und Dailley Modell sind in der Lage, die beobachteten Meßgrößen zu erklären.

Die Genauigkeit der Methode stößt allerdings an Grenzen, wenn es darum geht die erwartet schwachen Temperaturabhängigkeiten der Feldgradienten quantitativ zu bestimmen. Dazu ist die um mindestens einen Faktor 100 genauere Kernquadrupolresonanz-Methode besser geeignet.

Dagegen zeigen die unerwarteten Temperaturabhängigkeiten der Amplituden, daß in Molekulkristallen der Einfangprozeß des ^{19}F -Rückstoßatoms und eventuelle Reaktionen des angeregten Fluoratoms mit verschiedenen Bindungspartnern noch unverstanden sind. Weitere temperaturabhängige Messungen vor allem an den fluorinierten Methanderivaten oder aromatischen Verbindungen könnten zur Klärung der beobachteten Effekte beitragen.

10. Anhang

10.1 Tabellen der Meßergebnisse

Tabelle 10.1: Meßergebnisse für F_2

$T(K)$	$A_{22}(\%)$	$\nu_Q(MHz)$	Die Amplituden wurden aus den Fourierspektren entnommen.
11	4.2(4)	125.0(6)*	Der leastsquares fit lieferte
14	5.9(6)	125.8(8)	nach Berücksichtigung einer
17	10.7(4)	124.3(5)	Zeitauflösung von 7.7 ns um
20.4	12.8(6)	124.0(4)	20% größere Werte für A_{22} .
25.4	15.9(6)	124.0(4)	Alle Spektren wurden mit $\eta=0$
26.9	15.7(6)	123.7(3)	gefittet. Die Frequenzverteilung
36.5	15.7(6)	123.2(3)	δ_L war mit 0 verträglich.

* Mittelwert aus 5 Messungen

Tabelle 10.2: Meßergebnisse für ClF

$T(K)$	$A_{22}^I(\%)$	$\nu_Q^I(MHz)$	$A_{22}^{II}(\%)$	$\nu_Q^{II}(MHz)$
10	6.3(5)	85.98(16)	1.0(3)	57(1)
85	1.6(3)	83.87(42)	-	-
19.7	5.3(6)	85.42(21)	(+Target 2)	
29.9	4.4(6)	84.39(25)		
40.3	2.8(4)	84.61(29)		
49.8	2.2(3)	84.02(30)		
60.2	2.2(4)	83.73(28)		
70.0	2.0(3)	82.93(42)		
80.0	1.9(4)	83.61(28)		
90.0	1.4(4)	83.35(55)		

Alle Spektren wurden mit $\eta=0$ gefittet. Die Gaußverteilung δ_G der Frequenzen ν_Q^I lag für beide Targets bei etwa 2%, die der Frequenz ν_Q^{II} bei 5%.

Tabelle 10.3: Meßergebnisse für ClF_3

Target 1:

$T(K)$	$A_{22}^I(\%)$	$\nu_Q^I(\text{MHz})$	$A_{22}^{II}(\%)$	$\nu_Q^{II}(\text{MHz})$
23	3.6(2)	85.45(35)	2.3(2)	54.49(68)
80	2.3(2)	82.55(58)	1.3(2)	54.25(1.50)
133	1.5(2)	80.77(68)	0.9(2)	56.18(1.30)

Target 2:

20		83.99(1.47)		55.72(68)
22	1.7(3)	85.35(75)	2.0(3)	55.03(50)
50	1.4(3)	84.91(70)	1.8(3)	55.09(39)
103	1.5(3)	83.39(75)	1.9(3)	53.79(33)

Die Asymmetrieparameter der beobachteten Frequenzen waren mit 0 verträglich: $\eta^I=0.00(4)$, $\eta^{II}=0.00(5)$. Die Lorentzverteilung der Frequenzen betrug im Mittel $\delta_L=4(2)\%$, $\delta_L=15(10)\%$.

Tabelle 10.4: Meßergebnisse für BrF_3

$T(K)$	$A_{22}^I(\%)$	$\nu_Q^I(\text{MHz})$	$A_{22}^{II}(\%)$	$\nu_Q^{II}(\text{MHz})$
10	2.0(2)	71.5(3)	1.2(3)	39.9(3)
80	1.1(3)	71.8(5)	0.5(2)	37.6(6)

Alle Parameter sind den least-squares Fits entnommen. Die besten Asymmetrieparameter waren $\eta^I=0.00(5)$, $\eta^{II}=0.22(5)$. Beide Frequenzen sind etwa 25(10)% gaußverteilt.

Tabelle 10.5: Meßergebnisse für IF_5

$T(K)$	$A_{22}^I(\%)$	$\nu_Q^I(MHz)$	$A_{22}^{II}(\%)$	$\nu_Q^{II}(MHz)$
30(3)		37.76(34)		52.87(52)
30(3)	10.5(1.0)	37.65(34)	2.4(6)	53.24(52)
85(3)	8.1(6)	37.30(33)	1.8(6)	52.68(55)
117(2)	7.6(3)	36.97(33)	1.7(3)	52.12(55)
118.5(1.5)	7.5(5)	36.95(34)	1.9(5)	51.73(59)
131(1)	7.3(5)	37.14(30)	2.0(5)	52.81(70)
152(4)	5.2(4)	36.74(35)	1.5(4)	51.31(68)
177(1)	5.2(4)	37.02(36)	1.9(4)	51.61(67)
191(2)	4.1(4)	35.53(46)	1.7(4)	48.77(1.44)
197(1)	3.5(4)	36.21(41)	0.5(4)	52.12(93)
201.5(3.5)	3.3(4)	36.07(51)	1.5(4)	49.98(71)
212(2)	2.5(3)	36.41(42)	0.5(3)	49.47(90)
226.5(5)	2.8(5)	35.90(45)	0.8(5)	49.70(86)
240.5(1.5)	2.4(5)	36.14(66)	1.3(5)	49.93(97)
295(3)	-	-	1.3(3)	51.03(1.29)

Die Amplituden sind den Fourierspektren entnommen. Für die Asymmetrieparameter erhält man $\eta^I=0.11(3)$, $\eta^{II}=0.00(5)$. Beide Frequenzen zeigen nur eine geringe Lorentzverteilung von etwa 2(1)%, die erst bei 295K merklich zunimmt.

10.2 Physikalische und chemische Daten der untersuchten Interhalogenverbindungen (aus [DowA 73])

Tabelle 10.6: Zur chemischen Stabilität der Interhalogene

Typ XY	Typ XY ₃	Typ XY ₅	Typ XY ₇
ClF ^a	ClF ₃ ^a	ClF ₅ ^a	IF ₇ ^a
BrF ^b	BrF ₃ ^a	BrF ₅ ^a	
IF ^b	IF ₃ ^b	IF ₅ ^a	
BrCl ^c	I ₂ Cl ₆ ^a		
ICl ^a			
IBr ^a			

- a reine Verbindung langlebig bei Raumtemperatur
 b disproportioniert rasch bei Raumtemperatur in eine Mischung des Elements und höhere Fluoride
 c disproportioniert rasch bei Raumtemperatur in eine Mischung der Elemente

Tabelle 10.7: Physikalische Eigenschaften der untersuchten Verbindungen

	F ₂	ClF	ClF ₃	BrF ₃	IF ₅
Schmelzp. (K)	53.54	117.5	196.83	281.92	282.57
Siedep. (K)	85.02	-173	284.9	398.90	377.63
Übergang					
sol.(I)→(II)	45.5	-	190.49	-	-
Dipolmoment(D)	0	0.881	0.557	1.19	2.18
mittl. Bindungsenergie (kcal/mol)	36.7	60.35	41.7	48.2	64.2
d(X-Y) r(Å)	1.49	1.6281	1.698	1.810	1.844
R(Å)			1.598	1.721	1.869
Bindungswinkel			87 29	86 12.6	81.9
v _Q (X _F N) (MHz)		141.4 ^a	150.26 ^a	1109.35 ^b	1073 ^c

^a[Liv 53], ^b[Mag 57], ^c[BukG 69]

11. Literaturverzeichnis

- [AleB 71] L. E. Alexander, I. R. Beattie
J. Chem. Soc. A, 3091 (1971)
- [AllR 58] A. L. Allred, E. G. Rochow
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958)
- [BarB 82] H. Barfuß, G. Böhnlein, H. Hohenstein,
W. Kreische, H. Niedrig, A. Reimer
Z. Phys. B45, 193 (1982)
- [Bay 51] H. Bayer
Z. Phys. 130, 227 (1951)
- [BegF 65] G. M. Begun, W. H. Fletcher, D. F. Smith
J. Chem. Phys. 42, 2236 (1965)
- [Ber 62] R. Bersohn
J. Chem. Phys. 36, 3445 (1962)
- [BliG 57] R. J. Blin-Stoyle, M. A. Grace
Encycl. of Physics Vol. XLII, p.555
Springer Verlag, Berlin (1957)
- [BukG 69] S. Bukshpan, C. Goldstein, J. Soriano
J. Chem. Phys. 51, 3976 (1969)
- [BurB 53] R. D. Burbank, F. N. Bensey
J. Chem. Phys. 21, 602 (1953)
- [BurB 57] R. D. Burbank, F. N. Bensey
J. Chem. Phys. 27, 982 (1957)
- [Coh 54] M. H. Cohen
Phys. Rev. 96, 1278 (1954)

- [DaiT 55] B. P. Dailey, C. H. Townes
J. Chem. Phys. 23, 118 (1955)
- [DasH 58] I. P. Das, E. L. Hahn
"Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy"
Solid State Physics, Suppl. 1
Academic Press, London, New York (1958)
- [Deh 50] H. G. Dehmelt
Naturwissenschaften 37, 398 (1950)
- [DehK 50] H. G. Dehmelt, H. Krüger
Naturwissenschaften 37, 111 (1950)
- [DowA 73] A. J. Downs, C. J. Adams
Compr. Inorg. Chemistry Chap. 26, p.1478 ff
Pergamon Press (1973)
- [EbeS 66] I. Ebert, G. Seifert
"Kernresonanz im Festkörper"
Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig (1966)
- [Fan 53] U. Fano
Phys. Rev. 90, 577 (1953)
- [FleA 58] P. C. Fletcher, E. Amble
Phys. Rev. 110, 536 (1958)
- [FraS 65] H. Frauenfelder, R. M. Steffen
"α-, β- and γ-Ray Spectroscopy" Vol. 2, p.997
North-Holland, Amsterdam (1965)
- [GerW 69] E. Gerdau, J. Wolf, H. Winkler
Proc. Roy. Soc. A311, 197 (1969)
- [GilR 49] D. A. Gilbert, A. Roberts, P. A. Griswold
Phys. Rev. 76, 1723 (1949)

- [Gor 55] W. Gordy
Disc. Faraday Soc. 19-22, 14 (1955)
- [GorS 57] W. Gordy, J. Sheridan
J. Chem. Phys. 20, 591 (1957)
- [Grol 81] M. Grodzicki, S. Lauer, A. X. Trautwein, A. Vera
"MöBbauer Spectroscopy and Its Chemical
Applications"
Advances in Chemistry 194, 3 (1981)
- [GutH 51] H. S. Gutowsky, C. J. Hoffman
J. Chem. Phys. 19, 1259 (1951)
- [GutM 60] H. S. Gutowsky, D. W. McCall
J. Chem. Phys. 32, 548 (1960)
- [HelH 74] "Molecular Constants", Landoldt-Börnstein,
New Series II, Vol. 6, Herausgeber:
K. H. Hellwege, A. M. Hellwege
Springer Verlag, Berlin (1974)
- [Hin 68] J. Hinze
"Fortschritte der chemischen Forschung"
Band 9, p.448 (1968)
- [Hoh 82] H. Hohenstein
Dissertation, Erlangen (1982)
- [HotK 80] S. Hoth, R. Keitel
Jahresbericht d. Phys. Inst. Erlangen 1979/80
p. 244
- [Jack 51] V. Jaccarino, J. G. King
Phys. Rev. 83, 471 (1951)

- [Jack 54] V. Jaccarino, J. G. King, R. H. Satten,
H. H. Stroke
Phys. Rev. 94, 1798 (1954)
- [Jas 60] T. S. Jaseja
J. Mol. Spectroscopy 5, 445 (1960)
- [JohW 62] R. C. Johnson, Q. Williams, T. L. Weatherly
J. Chem. Phys. 36, 1588 (1962)
- [KinJ 54] J. G. King, V. Jaccarino
Phys. Rev. 94, 1610 (1954)
- [KraD 54] J. Kraitchman, B. P. Dailey
J. Chem. Phys. 22, 1477 (1954)
- [KreN 78] W. Kreische, H. Niedrig, K. Reuter, K. Roth,
K. Thomas
Phys. Rev. C17, 2006 (1978)
- [KusB 56] T. Kushida, G. B. Benedek, N. Bloembergen
Phys. Rev. 104, 1364 (1956)
- [Liv 51] R. Livingston
J. Chem. Phys. 19, 1434 (1951)
- [Liv 53] R. Livingston
J. Chem. Phys. 57, 496 (1953)
- [Luc 69] E. A. C. Lucken
"Nuclear Quadrupole Coupling Constants"
Academic Press, London (1969)
- [Mag 57] D. W. Magnuson
J. Chem. Phys. 27, 223 (1957)

- [MeyB 68] L. Meyer, C. S. Barrett, S. C. Greer
J. Chem. Phys. 49, 1902 (1968)
- [MisD 82] K. C. Mishra, K. J. Duff, T. P. Das
Phys. Rev. B25, 3389 (1982)
- [MorY 76] H. Morinaga, T. Yamazaki
"In-beam γ -Ray Spectroscopy"
North-Holland, Amsterdam (1976)
- [Mul 34] R. S. Mulliken
J. Chem. Phys. 2, 782 (1934)
- [NieG 73] T. M. Niemczyk, R. R. Getty, G. E. Leroi
J. Chem. Phys. 59, 5600 (1973)
- [NisR 78] K. Nishiyama, D. Riegel
Hyp. Int. 4, 490 (1978)
- [Pau 45] L. Pauling
"The Nature of the Chemical Bond"
Lorell University Press, Ithaca, New York (1945)
- [PetB 54] I. W. Peterson, C. A. Barnes, W. A. Fowley,
C. C. Lauritsen
Phys. Rev. 94, 1075 (1954)
- [RagK 75] R. S. Raghavan, E. N. Kaufmann, P. Raghavan
Phys. Rev. Lett. 34, 1280 (1975)
- [Ram 53] N. F. Ramsey
"Nuclear Moments"
John Wiley Sons Inc., New York (1953)
- [Reu 79] K. Reuter
Dissertation, Erlangen (1979)

- [RobD 54] H. Robinson, H. G. Dehmelt, W. Gordy
J. Chem. Phys. 22, 511 (1954)
- [SheG 52] J. Sheridan, W. Gordy
J. Chem. Phys. 20, 591 (1952)
- [Smi 53] D. F. Smith
J. Chem. Phys. 21, 609 (1953)
- [SmiT 50] D. F. Smith, M. Tidwell, D. V. P. Williams
Phys. Rev. 79, 1007 (1950)
- [SmiW 50] D. F. Smith, M. Tidwell, D. V. P. Williams
Phys. Rev. 77, 420 (1950)
- [SteA 75] R. M. Steffen, K. Alder
"The Electromagnetic Interaction in Nuclear
Spectroscopy", p. 505
North-Holland, Amsterdam (1975)
- [SugM 64] K. Sugimoto, A. Mizobuchi, K. Nakai
Phys. Rev. 134, 539 (1964)
- [TowD 49] C. H. Townes, B. P. Dailey
J. Chem. Phys. 17, 782 (1949)
- [TowM 48] C. H. Townes, F. R. Merritt, B. D. Wright
Phys. Rev. 73, 1334 (1948)
- [Wet 61] F. W. de Wette
Phys. Rev. 123, 103 (1961)
- [Whi 62] M. A. Whitehead
J. Chem. Phys. 36, 3006 (1962)

- [Yam 67] T. Yamazaki
Nucl. Data Sect. A3, 1 (1967)
- [Zell 53] H. Zeldes, R. Livingston
J. Chem. Phys. 21, 1418 (1953)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Kreische, auf dessen Anregung hin diese Arbeit entstand, für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Danken möchte ich weiterhin Herrn Prof. Dr. D. Naumann, Universität Dortmund, für Präparation und Überlassung der meisten untersuchten Verbindungen, und für zahlreiche hilfreiche Ratschläge im Umgang mit den Targets.

Zu Dank verpflichtet fühle ich mich meinen Kollegen H. Berfuß, B. Röseler und F. Gubitz, die mich in den Strahlzeiten am Tandem-Beschleuniger unterstützten.

Schließlich möchte ich der Arbeitsgruppe um Dr. Witthuhn danken, die mich bei zuweilen auftretenden apparativen Engpässen nicht im Stich ließen.

Lebenslauf

Georg B ö h n l e i n

- 15.11.1954 Geburt in Breitengüßbach; Eltern:
Josef Böhnlein, technischer Angestellter
und Martha Böhnlein, geb. Breböck
- 1961 - 1965 Volksschule in Kulmbach
- 1965 - 1974 Markgraf-Georg-Friedrich-Gymnasium in
Kulmbach
- Juni 1974 Abitur
- Okt. 1974 - Dez. 1975 Wehrdienst
- WS 1975/76 - SS 1980 Physikstudium an der Friedrich-Alexander-
Universität Erlangen-Nürnberg
- Juli 1980 Diplomprüfung mit der Arbeit:
"Temperaturabhängigkeit der statischen
elektrischen Quadrupolwechselwirkung im
Halbmetall Arsen".
- Feb. 1981 - Dez. 1981 Förderung nach dem Graduiertenförderungs-
gesetz.
- seit Sep. 1982 wissenschaftlicher Teilzeitangestellter am
Physikalischen Institut der Universität
Erlangen-Nürnberg.

